



Sandra Liliana Rothemberger de Jesus Lopes
Licenciada em Conservação e Restauro

Metodologias de tratamento em Microfilmes de Acetato de Celulose

Coleção da Filmoteca Ultramarina Portuguesa

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Conservação e Restauro

Orientadora: Maria da Conceição Casanova, Professora Doutora, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

Co-orientadora: Ana Ramos, Professora Doutora, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

Joana Silva, Dr.^a, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria João Seixas Melo

Arguente: Prof. Doutor António Jorge Dias Parola

Vogal: Prof. Doutora Maria da Conceição Casanova

Metodologias de tratamento em Microfilmes de Acetatos de Celulose

Coleção da Filmoteca Ultramarina Portuguesa

Copyright © Sandra Liliana Rothemberger de Jesus Lopes, Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

A realização desta Dissertação de Mestrado corresponde à finalização de um patamar desta jornada académica, o qual na sua elaboração contou com o precioso auxílio de várias pessoas, tanto a nível académico como a nível pessoal. Desta forma gostaria de agradecer profundamente a todos aqueles que tornam este trabalho possível.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Professora Doutora Conceição Casanova e à Professora Doutora Ana Ramos, pela orientação ao longo do trabalho e pela partilha de conhecimentos.

Também tenho a agradecer à Dr.^a Joana Silva, pela constante disponibilidade e pelo apoio em todas as etapas deste trabalho.

Esta investigação não seria possível se não fosse pela Doutora Ana Cannas, coordenadora do Arquivo Histórico Ultramarino, a quem agradeço pela possibilidade de utilização dos meios do Arquivo para o estudo desta coleção.

Agradeço também ao Doutor José Carlos Rodrigues do Instituto de Investigação de Científica Tropical pela análise de amostras por Cromatografia Gasosa de Pirólise.

Agradeço à Professora Doutora Maria João Melo, pela ajuda na realização e análise por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.

À Dr.^a Catarina Mateus da Área de Conservação e Restauro do IICT, com especialidade em Fotografia, que sempre mostrou disponibilidade para me ajudar e por quem tenho uma enorme admiração.

Quero agradecer também à Dr.^a Élia Roldão, pelo apoio e disponibilidade, sendo um trabalho solitário foi uma grande ajuda no sedimento de ideias e problemas que foram surgindo durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos meus familiares, mãe, pai e irmã pela compreensão, paciência e incentivo transmitido durante todo o percurso da dissertação.

A todos os meus colegas de curso e amigos, pelo seu apoio e pela partilha de conhecimentos e de experiências, especialmente à Joana Silva, Margarida Manarte e ao Emanuel Santos.

E em especial à Cátia Nunes, Sílvia Fernandes, Marta Ramalho, Inês Galvão, pela força transmitida nos momentos mais complicados, por estarem sempre presentes e acima de tudo pela amizade ao longo dos anos, a quem dedico esta dissertação.

Abstract

This dissertation is part of the *Digitalização e Tratamento da Filmoteca Ultramarina Portuguesa* (DigiT FUP) project, which includes the processing and scanning of a collection of 35mm microfilms in CA. The collection consists of more than half a million exposures (511.397) of various trademarks. From this set, the Perutz trademark, is considered to bear the worst state of preservation. It contains items considered irrecoverable, because of its total curling, unusual behavior related to the CA film's deterioration. Therefore, this is our case study and the main priority is to recover the information contained in the microfilm since the original collections, on paper, are in poor condition or unavailable.

Due to an atypical decay, one of the key steps is to understand the material, with recourse to optical microscopy for analysis of the stratigraphy and for chemical analysis by μ -Fourier transform infrared spectroscopy and a measurement of the acidity with A-D STRIPS® and pH surface potentiometry (plane and micro electrodes).

With the microfilms, apparently impossible to unwind, were tested and compared different conservation treatments traditionally applied in this area like humidification and stripping which were considered inadequate to the present deterioration and it was necessary to explore other related photography areas, to be able to find a proven solution. The solution would be in the field of cinema, by using the deshrinking treatment, which enabled the recovering of the image allowing its computerization and addition into a database, with the unexpected benefit of obtaining a permanent planning object. The 3D scanning image capture and computer modelling was also applied to some microfilms until now without results. Thus, deshrinking showed to be most effective, allowing a treatment likely to be expected and apparently more definitive in time, instead of temporary and reversible flattening.

Keywords: DigiT FUP, cellulose acetate, microfilms conservation, Perutz, deshrinking.

Publications

Guest speaker at a Meeting, about Treatment of Photography and Film in Cellulose Acetate under the project *Digitalização e Tratamento da Filmoteca Ultramarina Portuguesa – DigiT FUP Imagem Digital na dupla função de transferência de suporte e restauro documental*, with *Metodologias de tratamento de microfilmes em Acetato de Celulose – caso de estudo da Filmoteca Ultramarina Portuguesa*, at Arquivo Histórico Ultramarino, Lisbon held on 15 December 2014.

Guest speaker at Workshop, Treatment of Photography and Film in Cellulose Acetate under the project *Digitalização e Tratamento da Filmoteca Ultramarina Portuguesa – DigiT FUP Imagem Digital na dupla função de transferência de suporte e restauro documental*, with *A técnica de relaxamento de películas de 35mm - Deshrinking* at Arquivo Histórico Ultramarino, Lisbon held on 16 December 2014.

Resumo

A presente dissertação, integra-se no projeto ‘Digitalização e Tratamento da Filмотeca Ultramarina Portuguesa’, que inclui o tratamento e digitalização de uma coleção de microfilmes em películas de 35 mm em AC. A coleção é composta por mais de meio milhão de exposições (511.397) de variadas marcas comerciais. Deste conjunto, os negativos da marca Perutz são a parte considerada em pior estado de preservação, contendo itens considerados irrecuperáveis, devido ao seu total encurvamento e enrolamento, comportamento incomum relacionado com a deterioração do AC. Portanto, este conjunto constitui o nosso objeto de estudo, prioritário a recuperar a informação contida nestes microfilmes, pois as coleções originais, em papel, estão inacessíveis e em mau estado de conservação.

Devido a uma deterioração atípica, uma das etapas principais é compreender o material, tendo-se recorrido à MO, para análise da estratigrafia, à μ -FTIR e à medição da acidez com as A-D STRIPS® e dois métodos de potenciometria de pH (com a utilização de dois tipos de eletrodo, superfície plana e microeletrodo).

Nos microfilmes aparentemente impossíveis de desenrolar, foram ensaiados e comparados neste estudo, diferentes tratamentos de C&R tradicionalmente aplicados nesta área, designadamente humedificação e transferência de emulsão, os quais se revelaram inadequados para as deteriorações em presença. Foi assim necessário recorrer a outras áreas afins da fotografia, para poder encontrar uma solução já testada com sucesso, a qual estaria na área do cinema, com o tratamento *deshrinking* que permitiu a recuperação da imagem possibilitando a sua informatização e colocação em base de dados, com o benefício inesperado de uma planificação permanente do objeto. Recorreu-se também à área da digitalização 3D e modulação computacional, mas sem resultados até a data. Assim, o tratamento *deshrinking* mostrou-se o mais eficaz sendo aprimorado, tendo-se passado de uma simples ação pontual e reversível de planificação para uma mais definitiva.

Palavras-chave: DigiT FUP, acetato de celulose, conservação de microfilmes, Perutz, *deshrinking*

Divulgação do Trabalho

Oradora convidada para um Encontro sobre Tratamento de Fotografia e Filmes em Acetato de Celulose no âmbito do projeto Digitalização e Tratamento da Filмотeca Ultramarina Portuguesa – DigiT FUP, Imagem Digital na dupla função de transferência de suporte e restauro documental, *Metodologias de tratamento de microfilmes em Acetato de Celulose – caso de*

estudo da Filмотeca Ultramarina Portuguesa, no Arquivo Histórico Ultramarino, Lisboa, realizado a 15 de Dezembro de 2014.

Oradora convidada para o Workshop sobre Tratamento de Fotografia e Filmes em Acetato de Celulose no âmbito do projeto Digitalização e Tratamento da Filмотeca Ultramarina Portuguesa – DigiT FUP, Imagem Digital na dupla função de transferência de suporte e restauro documental, *A técnica de relaxamento de películas de 35mm – Deshrinking*, no Arquivo Histórico Ultramarino, Lisboa, realizado a 15 de Dezembro de 2014.

Índice

| | |
|--|------|
| Agradecimentos..... | v |
| Abstract | vii |
| Resumo..... | ix |
| Lista de figuras..... | xiii |
| Lista de tabelas | xvii |
| Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos | xix |

Introdução..... 1

| | |
|--|---|
| 1. Enquadramento da coleção..... | 1 |
| 2. Descrição da coleção | 2 |
| 3. Contextualização histórica dos negativos em película..... | 2 |
| 4. Negativos em Acetato de celulose..... | 4 |
| 4.1. Caracterização | 4 |
| 4.2. Produção..... | 4 |
| 4.3. Aditivos | 5 |
| 4.4. Estratigrafia | 5 |
| 4.5. Deterioração | 6 |

Identificação material e métodos aplicados..... 8

| | |
|---|----|
| 1. Caracterização material da coleção da FUP | 8 |
| 2. Identificação preliminar..... | 9 |
| 2.1. Testes de flutuação e de difenilamina | 9 |
| 2.2. Microscopia ótica (MO) | 9 |
| 2.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (μ -FTIR) | 10 |
| 3. Avaliação do estado de preservação da coleção | 11 |
| 3.1. Principais fenómenos de deterioração | 11 |
| 3.2. Avaliação do estado de encurvamento..... | 11 |
| 3.3. Avaliação da acidez das películas..... | 12 |
| 4. Propostas de tratamento..... | 13 |
| 4.1. <i>Stripping</i> | 14 |
| 4.2. <i>Deshrinking</i> | 14 |
| 4.3. Outras metodologias de tratamento | 15 |
| 4.4. Digitalização 3D | 16 |

Discussão de resultados..... 17

| | |
|--|----|
| 1. Identificação preliminar..... | 17 |
| 2. Métodos de exame e análise | 17 |
| 2.1. Testes de flutuação e de difenilamina | 17 |

| | | |
|---|--|-----------|
| 2.2. | Microscopia Ótica (MO)..... | 17 |
| 2.3. | Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (μ -FTIR) | 18 |
| 2.4. | Avaliação do estado de preservação da coleção | 21 |
| 2.5. | Avaliação da acidez das películas..... | 21 |
| 3. | Proposta de tratamento | 23 |
| 3.1. | <i>Stripping</i> | 23 |
| 3.2. | <i>Deshrinking</i> | 23 |
| 3.3. | Outras metodologias de tratamento | 25 |
| 3.4. | Outras abordagens: digitalização 3D | 26 |
| Conclusões | | 26 |
| Bibliografia | | 28 |
| Anexos..... | | 31 |
| Anexo I – Descrição, armazenamento e acondicionamento da coleção FUP..... | | 31 |
| Anexo II – Microscopia ótica (MO)..... | | 33 |
| Anexo III - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (μ -FTIR)..... | | 35 |
| Anexo IV – Cálculo do Grau de substituição..... | | 40 |
| Anexo V – Descrição das deteriorações dos microfilmes Perutz..... | | 41 |
| Anexo VI - Descrição fotográfica das deteriorações dos microfilmes Perutz | | 42 |
| Anexo VII – Medição da acidez com as A-D STRIPS®..... | | 44 |
| Anexo VIII – Medição da acidez com potenciómetro..... | | 44 |
| Anexo IX – <i>Stripping</i> | | 48 |
| Anexo X – Solventes | | 48 |
| Anexo XI – <i>Deshrinking</i> – Tratamento de teste | | 49 |
| Anexo XII – <i>Deshrinking</i> – Tratamento final | | 52 |
| Anexo XIII – Tratamento <i>Deshrinking</i> – Resultado final | | 54 |
| Anexo XIV – Outras metodologias de tratamento..... | | 55 |
| Anexo XV – Digitalização 3D..... | | 58 |

Lista de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Formação da cadeia de celulose pela união de unidades β -D-glucose, com a representação das posições dos grupos hidroxilo. | 4 |
| Figura 2 - Esquema da obtenção do acetato de celulose a partir da acetilação da celulose. | 5 |
| Figura 3 - Estratigrafia típica de um negativo em acetato de celulose. | 6 |
| Figura 4 - Os diferentes estados de deterioração centrados no seu encurvamento, iniciando-se à esquerda com um microfilme de grau 1 – sem curvatura até ao grau 5 – totalmente encurvado. | 12 |
| Figura 5 - Estrutura do glicerol ($C_3H_8O_3$). | 15 |
| Figura 6 - Insígnia identificativa do filme em AC – NONFLAM. | 17 |
| Figura I.1 - Microfilme da marca Perutz da coleção FUP (5 fotogramas). | 31 |
| Figura I. 2 - Imagem exemplificativa da documentação microfilmada seguida ao primeiro fotograma da coleção FUP. | 31 |
| Figura I. 3 - Imagem exemplificativa do primeiro fotograma de cada tira da coleção FUP, contendo informação sobre o arquivo e o teor da documentação microfilmada. | 31 |
| Figura I. 4 - Microfilme exemplificativo com uma bolsa de acondicionamento, presente em toda a coleção FUP. | 31 |
| Figura I. 5 - Armários de armazenamento da coleção FUP no depósito do AHU. | 32 |
| Figura I. 6 - Módulo de armazenamento dos negativos da coleção, dividida em 12 secções. | 32 |
| Figura I. 7 - Exemplo de um módulo dividido em 3 gavetas. | 32 |
| Figura I. 8 - Microfilmes da marca Perutz de diferentes modelos com a numeração 27 (em cima) e 23 (em baixo). | 32 |
| Figura I. 9 - Conjunto de microfilmes de uma secção, com diferentes encurvamentos. | 32 |
| Figura I. 10 - Vista de cima de uma gaveta, com o acondicionamento dos microfilmes Kodak, sem encurvamento. | 32 |
| Figura II. 1 - Microfilme da coleção FUP da marca Ferrania (negativo de cota 02-02-05_65) (esq.). | 33 |
| Figura II. 2 - Microfilme da coleção FUP da marca Kodak (negativo de cota 19-02-03_52)(dir.). | 33 |
| Figura II. 3 - Rolo da coleção FUP da marca comercial Agfa Film (esq.). | 33 |
| Figura II. 4 - Rolo da coleção FUP da marca Agfa Gevaert (dir.). | 33 |
| Figura II. 5 - Imagem estratigráfica, do negativo Perutz recolhida por microscópio ótico capturadas com luz polarizada, à direita com ampliação de 10x (200 μ m) e à esquerda 20x (100 μ m) (1 – emulsão; 2 – suporte). | 34 |

| | |
|--|----|
| Figura II. 6 - Imagem estratigráfica, do negativo Perutz, capturadas por microscópio ótico com luz ultravioleta - Filter set 2, à direita com ampliação de 10x (200µm) e à esquerda 20x (100 µm) (1 – emulsão; 2 – suporte)..... | 34 |
| Figura III. 1 - Espectro de μ -FTIR da camada de emulsão de uma amostra do microfilme de encurvamento 3 (10-01-06_80)..... | 35 |
| Figura III. 2 - Espectro de μ -FTIR da camada do suporte da amostra E do microfilme de encurvamento 3 (10-01-06_80)..... | 36 |
| Figura III. 3 - Espectro de μ -FTIR de amostras recolhidas do suporte do microfilme em Bom estado de preservação (09-03-12_150)..... | 36 |
| Figura III. 4 - Espectro de μ -FTIR das amostras (A,B,C,D e E) recolhidas do suporte, do microfilme com o grau de encurvamento 1 (10-02-09_47)..... | 37 |
| Figura III. 5 - Espectro de μ -FTIR das amostras (A,B,C,D e E) recolhidas do suporte, do microfilme com um grau de encurvamento 2 (10-01-10_86)..... | 37 |
| Figura III. 6 - Espectro de μ -FTIR das amostras (A,B,C,D e E) recolhidas do suporte, do microfilme com o grau de encurvamento 3 (09-03-08_20)..... | 38 |
| Figura III. 7 - Espectro de μ -FTIR das amostras (A,B,C,D e E) recolhidas do suporte, do microfilme com o grau de encurvamento 5 (10-01-01_151)..... | 38 |
| Figura III. 8 - Espectro de μ -FTIR das amostras (A,B,C,D e E) recolhidas do suporte, do microfilme com o grau de encurvamento 4 (09-03-10_13)..... | 39 |
| Gráfico IV. 1 - Gráfico de OH/C=O vs. GS..... | 40 |
| Gráfico IV. 2 - Exemplo de uma curva gaussiana, ajustada ao pico C=O, para determinação da sua área e aplicação da fórmula/curva de calibração de Samios et al. para determinar o GS..... | 40 |
| Gráfico V. 1 - Quantificação dos microfilmes enquadrados nos diferentes estágios de deterioração do AC..... | 41 |
| Gráfico V. 2 - Quantificação dos microfilmes dos diferentes níveis de encurvamento..... | 41 |
| Figura VI. 1 - Bolhas no lado do suporte e à esq. no lado da emulsão..... | 42 |
| Figura VI. 2 - Formação de canais, no lado do suporte à esq. e no lado da emulsão à dir..... | 42 |
| Figura VI. 3 - Encurvamento dos negativos, com o grau de encurvamento 4 à esq. e com grau de encurvamento 5 à dir. | 42 |
| Figura VI. 4 - Deformação ao longo dos microfilmes ao longo do negativo (esq.)..... | 42 |
| Figura VI. 5 - Deformação apenas nas extremidades do negativo (dir.). | 42 |
| Figura VI. 6 - Separação da emulsão do suporte (esq.)..... | 43 |
| Figura VI. 7 - Emulsão levantada do suporte (dir.)..... | 43 |
| Figura VI. 8 - Destacamento da emulsão – lacunas. | 43 |
| Figura VI. 9 - Manchas azuis provenientes da camada anti-halo. | 43 |

| | |
|---|----|
| Figura VII. 1 - Medição da acidez com as A-D STRIPS® aos microfilmes de encurvamento 3, 4 e 5. | 44 |
| Figura VIII. 1 - Medição de potenciometria com o microeléctrodo. | 44 |
| Figura VIII. 2 - Medição de potenciometria com o eléctrodo de contacto. | 45 |
| Figura VIII. 3 - Microfilme em B.E.P (09-03-12_150), visualizado por lupa binocular antes da medição do pH com o eléctrodo de superfície plana (esq.).. | 47 |
| Figura VIII. 4 - Mancha esbranquiçada, resultante depois da medição do pH com o eléctrodo de superfície plana (dir.)..... | 47 |
| Figura VIII. 5 - Ondulação dos microfilmes provocadas pela medição do pH com o eléctrodo de superfície plana. | 47 |
| Figura IX. 1 - Microfilme depois de submetido ao tratamento transferência de emulsão. | 48 |
| Gráfico XI. 1 - Gráfico de Temperatura e Humidade Relativa durante o tratamento <i>deshrinking</i> realizados nos microfilmes finais (encurvamento 4 (09-03-10_13) e encurvamento 5 (10-01-01_152)). | 49 |
| Figura XI. 1 - À direita início do tratamento <i>deshrinking</i> de teste, nos primeiros fotogramas de encurvamento 4 (09-03-10_13) (direita) e encurvamento 5 (09-03-11_51) (esquerda)..... | 49 |
| Figura XI. 2 - À esquerda tratamento <i>deshrinking</i> de teste ao fim de 45 minutos nos primeiros fotogramas dos microfilmes de encurvamento 4 (09-03-10_13) (direita) e encurvamento 5 (09-03-11_51) (esquerda). | 49 |
| Figura XI. 3 - Enrolamento do fotograma de encurvamento 4 (09-03-10_13) (direita) no sentido inverso, comparativamente, ao início do tratamento. | 50 |
| Figura XI. 4 - Planificação dos fotogramas com as molas de orelhas metálicas nos bordos perfurados dentro do recipiente. | 50 |
| Figura XI. 5 - Planificação com molas metálicas em tensão co o auxílio de camarões metálicos sobre espuma de polietileno. | 50 |
| Figura XI. 6 - Fotograma de encurvamento 5, fim de 20 horas de tratamento na atmosfera de solventes (não desenrolou). | 50 |
| Figura XII. 1 - Início do tratamento <i>deshrinking</i> , nos microfilmes de encurvamento 4 (09-03-10_13) (direita) e encurvamento 5 (10-01-01_152) (esquerda)..... | 52 |
| Figura XII. 2 - Tratamento <i>deshrinking</i> , passados 4 horas, na atmosfera de solventes, observando-se que os microfilmes de encurvamento 4 (09-03-10_13) (direita) e encurvamento 5 (10-01-01_152) (esquerda), estavam mais flexíveis e mais enrolados que inicialmente..... | 52 |
| Figura XII. 3 - Colocação das molas metálicas ao longo das bordas do microfilme..... | 52 |
| Figura XII. 4 - Planificação com gaps da aplicação de cartão grey white®, e molas metálicas do microfilme. | 52 |

| | |
|--|----|
| Figura XII. 5 - Planificação dos microfilmes sob pesos, entre holitex®, e mata-borrão..... | 52 |
| Figura XIII. 1 - Negativo de encurvamento 4 (09-03-10_13), antes do tratamento <i>deshrinking</i> .. | 54 |
| Figura XIII. 2 - Negativo de encurvamento 4 (09-03-10_13), depois do tratamento <i>deshrinking</i> . | 54 |
| Figura XIII. 3 - Negativo de encurvamento 5 (10-01-01_152), antes do tratamento <i>deshrinking</i> | 54 |
| Figura XIII. 4 - Negativo de encurvamento 5 (10-01-01_152), depois do tratamento <i>deshrinking</i> | 54 |
| Figura XIV. 1 - Tratamento inicial de humedificação (acetona e água), ao fotograma de encurvamento 4 (10-03-03_54)..... | 55 |
| Figura XIV. 2 - Fim do tratamento de humedificação (acetona + água), ainda dentro do recipiente de solventes, ao fotograma de encurvamento 4 (10-03-03_54) da marca Perutz (dir.)..... | 55 |
| Figura XIV. 3 - Tratamento inicial de humedificação (água) ao fotograma de encurvamento 4 (10-03-03_53) da marca Perutz (esq.). | 56 |
| Figura XIV. 4 - Fim do tratamento de humedificação (água) ainda dentro do recipiente de solventes, ao fotograma de encurvamento 4 (10-03-03_53) da marca Perutz (dir.)..... | 56 |
| Figura XV. 1 - Melhor resultado de um fotograma na escala de cinzentos (12 MP) em binarização. | 58 |
| Figura XV. 2 - Melhor resultado de um fotograma na escala de cinzentos (40 MP) em binarização | 58 |
| Figura XV. 3 - Melhores resultados de um fotograma na escala de cinzentos (12 MP) com Filtro Gabor..... | 58 |
| Figura XV. 4 - Melhores resultados de um fotograma na escala de cinzentos (40 MP) com Filtro Gabor..... | 59 |
| Figura XV. 5 - Melhor resultado do fotograma em HDR (12 MP) em binarização..... | 59 |
| Figura XV. 6 - Melhores resultados de um fotograma em HDR (12 MP) com Filtro Gabor..... | 59 |

Lista de tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Valores da medição do carácter ácido de alguns microfilmes da marca Perutz através de AD-STRIPS® e potenciometria de pH. | 21 |
| Tabela II. 1 - Imagens estratigráficas da aresta de corte de fabrico, com a visualização do seu padrão dos filmes selecionados para MO..... | 33 |
| Tabela IV. 1 - Dados do cálculo do C=O da curva gaussiana de uma amostra recolhida do suporte. | 40 |
| Tabela VII. 1 - Tabela de avaliação do teor de acidez quantificado pelas AD-STRIPS, com as condições de preservação da película e as suas respetivas recomendações. | 44 |
| Tabela VIII. 1 - Resultados das medições da acidez dos microfilmes, com o elétrodo de contacto de superfície plana. | 45 |
| Tabela VIII. 2 - Resultados das medições da acidez dos microfilmes, com o micro elétrodo de contacto..... | 46 |
| Tabela XI. 1 - Imagens captadas por lupa binocular antes do tratamento <i>deshrinking</i> de teste em fotogramas; à esquerda antes do tratamento e à direita depois do tratamento. | 51 |
| Tabela XII. 1 - Imagens captadas por lupa binocular antes do tratamento <i>deshrinking</i> ; à esquerda antes do tratamento e à direita depois do tratamento. | 53 |
| Tabela XIV. 1 - Antes e depois do tratamento de humedificação com acetona + água no microfilme de encurvamento 4 (10-03-03_54). | 55 |
| Tabela XIV. 2 - Antes e depois do tratamento de humedificação com água no microfilme de encurvamento 4 (10-03-03_53)..... | 56 |

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

| | |
|-------------|---|
| AC | Acetato de celulose |
| ACB | Acetato de celulose butirato |
| ACP | Acetato de celulose propionato |
| AHG | Arquivo Histórico de Goa |
| AHU | Arquivo Histórico Ultramarino |
| B.E.P. | Bom Estado de Preservação |
| DAC | Diacetato de celulose |
| DigiT FUP | Digitalização e Tratamento da Filmoteca Ultramarina Portuguesa |
| FUP | Filmoteca Ultramarina Portuguesa |
| GS | Grau de substituição |
| GPC/SEC | Cromatografia líquida de exclusão molecular |
| HR | Humidade Relativa |
| IICT | Instituto de Investigação Científica Tropical |
| IST | Instituto Superior Técnico |
| MO | Microscopia ótica |
| NC | Nitrato de celulose |
| PET | Politereftalato de etileno |
| T | Temperatura |
| TAC | Triacetato de celulose |
| μ -FTIR | Micro Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier |

1. Enquadramento da coleção

A presente dissertação integra-se no projeto 'Digitalização e Tratamento da Filmoteca Ultramarina Portuguesa' (DigiT FUP), financiado pela Fundação Calouste Gulbenkian e coordenado pela Professora Doutora Conceição Casanova, também orientadora da presente dissertação, que inclui o tratamento e digitalização de uma coleção de microfilmes em película de 35 mm em acetato de celulose (AC).

A Filmoteca Ultramarina Portuguesa (FUP) foi fundada em 1952, tornando-se um fundo arquivístico de excelência, por tentar reunir em microfilme a documentação existente sobre a expansão e a missão dos portugueses no mundo, dispersa por vários locais geográficos. A documentação da FUP é constituída por mais de meio milhão de exposições (511.397), onde se pode destacar o acervo do Arquivo Histórico de Goa (AHG), cujas coleções originais, em papel, em parte estão já inacessíveis devido ao seu mau estado de preservação e/ou destruição em consequência das condições climáticas da região. Este foi um dos fundamentos para que em 1951 fossem tomadas medidas preventivas para a salvaguarda da documentação contida no arquivo, através da sua microfilmagem, não se limitando à documentação da AHG, mas estendendo-se também a outros arquivos e bibliotecas nacionais e estrangeiras, sobretudo de países de expressão portuguesa (de África, ao Oriente e Extremo Oriente) (SOUSA, 1986).

A coleção em estudo pertence ao Instituto de Investigação Científica Tropical (IICT), encontrando-se atualmente depositada no Arquivo Histórico Ultramarino (AHU). Esta é constituída por microfilmes¹ em acetato de celulose (AC) de cerca de 20 marcas comerciais distintas, de negativos e positivos, estando alguns perfurados e outros não.

Quando a coleção foi sujeita a um levantamento do seu estado de preservação, verificou-se que a parte considerada em pior estado correspondia a um conjunto de microfilmes de marca alemã Perutz². Este conjunto contém uma pequena percentagem de imagens já consideradas ilegíveis,

¹ *Processo pelo qual os documentos em suporte de papel, ou outro, são transferidos para outro suporte como o microfilme ou disco ótico, mantendo a mesma inteligibilidade dentro do plano de classificação. Habitualmente este processo só pode ser efetuado para os documentos previstos na lei e respeitando os regulamentos específicos de transferência de suporte, para que as cópias obtidas a partir deste possam ter valor probatório.* (Consultado a 22-01-2014, disponível em: <https://www.cgd.pt/Institucional/Patrimonio-Historico/Arquivo-Historico/Documents/Glossario-Arquivistico.pdf>)

² O filme Perutz surge na indústria fotográfica pelas mãos de Otto Perutz (1847–1922), no ano de 1880 com a fundação da sua empresa *Otto Perutz Trockenplattenfabrik* em Munique. O químico alemão foi responsável pelo desenvolvimento da produção industrial das *Eosin-Silver-Plates* cruciais para o desenvolvimento da fotografia a cores. No entanto no ano de 1897 a empresa é vendida, e agrega-se à Agfa em 1964 (Consultado a 22-01-2014 na *Wikipédia*, disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/Otto_Perutz).

devido ao total encurvamento e enrolamento do suporte em tiras, formando pequenos rolos de filme, na direção perpendicular à da bobine, um comportamento incomum relacionado com a deterioração dos filmes em AC. Devido ao seu estado quebradiço, fragilizado e com perda de flexibilidade, os filmes encontram-se numa condição impossível de desenrolar, em que a sua manipulação é difícil sem causar danos suplementares na emulsão e no suporte, havendo o perigo de perda da informação.

Pelas razões apontadas e de acordo com os objetivos do projeto DigiT FUP, a atual dissertação foca-se na pequena percentagem de microfilmes em pior estado de preservação, ou seja nos microfilmes de marca Perutz. Como tal serão investigados os fenómenos responsáveis pelo seu encurvamento e enrolamento, com o desígnio de desenvolver metodologias de tratamento para a recuperação da informação neles contidos. Salienta-se o elevado valor histórico destes microfilmes, enquanto reproduções de documentos que na sua maioria igualmente em muito mau estado de preservação ou então são já inexistentes.

2. Descrição da coleção

A coleção reúne microfilmes em rolos e tiras em negativos a preto e branco de AC. O conjunto em estudo perfaz um total de 1760 microfilmes em tiras de 35mm (187 x 35mm) da marca Perutz. Cada microfilme contém entre 5 a 6 fotogramas (Figura I.1), correspondendo o primeiro aos elementos de referência, como a indicação do Arquivo (Arquivo Histórico do Estado da Índia – Goa), a natureza da coleção (Livro das Monções do Reino Nº81), a data (1770-1772) e os seguintes ao texto de páginas do livro reproduzido (Figura I.2 a I.3).

Os negativos estão acondicionados em bolsas (plástico e papel) do mesmo tamanho que o negativo (Figura I.4), com a respetiva identificação no bordo superior, onde podemos ler por exemplo *10-03-03 Monções 158-B 51*, em que a primeira numeração corresponde à localização de acondicionamento, nomeadamente, ao módulo, à gaveta e à secção, seguida da natureza da coleção e os últimos números correspondem à cota do microfilme (Figura I.4a e I.4b). A coleção está armazenada em vários armários de metal, num total de 126 módulos, em que cada um contém 12 secções (Figura I.5 e I.6), cada módulo divide-se em 3 gavetas (Figura I.7). Os microfilmes em estudo cobrem um total de 33 módulos dos armários e cada secção varia entre 30 a 80 negativos.

Os negativos Perutz, apresentam nos bordos a numeração 23 ou 27, que em termos visuais correspondem a uma coloração diferente dos negativos. Os microfilmes Perutz 23 têm uma cor mais amarelada e no caso dos Perutz 27, são películas mais transparentes (Figura I.8).

3. Contextualização histórica dos negativos em película

No final do século XIX, são introduzidos na indústria fotográfica os filmes flexíveis, com suportes em plástico. Surgem da ambição de se pretender suportes mais flexíveis e leves, por oposição aos suportes que se tinham produzido até então, em papel e em vidro (PAVÃO, 1997). A

introdução deste tipo de filmes permitiu a possibilidade de produção de múltiplas imagens num único filme, criando assim um mercado para o fotógrafo amador, que consequentemente se tornou no maior consumidor de fotografia (OSTERMAN *et al*, 2007; MOSCIARO, 2010).

Os primeiros filmes flexíveis produzidos na indústria fotográfica eram em nitrato de celulose (NC) (c.1889 - c.1950), seguidos do AC (c. 1908 - atualmente), e por fim o poliéster (politereftalato de etileno – PET) (1955 - atualmente) (PAVÃO, 1997, VALVERDE, 2004).

O NC é um material bastante robusto e resistente à manipulação, contudo tem a grande desvantagem da sua instabilidade química, sendo extremamente inflamável. Isto deve-se à formação de dióxido de azoto (NO_2) que ao reagir com humidade atmosférica forma ácido nítrico, compostos oxidantes, bastante reativos (SELWITZ, 1988; SHASHOUA, 2008). Este fenómeno dizimou muitas coleções em NC, contribuindo assim para a sua descontinuidade, acabando por ser substituído, na década de 50, pelo AC (VALVERDE, 2004).

A produção do AC inicia-se em 1897, mas até à obtenção de um material considerando estável e com características físicas capazes de substituir o seu antecessor, foram desenvolvidas várias variantes, desde o diacetato de celulose (DAC), o acetato de celulose butirato (ACB), o acetato de celulose propionato (ACP) e o triacetato de celulose (TAC) (EATON, 1985; PAVÃO, 1997; JAMISON, 2004; VALVERDE, 2004). O DAC foi produzido e comercializado a partir de 1912, mas verificou-se ser um material inferior ao nitrato de celulose, pois com o envelhecimento apresentava pouca resistência à humidade e ao calor, aumentando a sua predisposição ao encolhimento (EATON *et al*, 1985). Em resposta à sua instabilidade, em 1927 produziu-se o ACP e o ACB. O ACP era usado essencialmente para filmes amadores de 16mm e 8mm e o ACB foi frequentemente utilizado para películas de raios-X e películas de filmes profissionais. Ambos os filmes representam uma melhoria em relação ao DAC, nomeadamente por apresentarem uma menor capacidade de retenção da humidade e uma maior estabilidade dimensional, resultando numa menor instabilidade física e maior flexibilidade. Apesar de apresentarem qualidades superiores ao DAC, eram materiais que não possuíam a resistência nem a rigidez que o NC oferecia. Desta forma o ACP foi descontinuado, e no caso do ACB, devido às suas aplicações em outras áreas, continuou-se a sua produção (HORVATH, 1987; VALVERDE, 2004; JOHANSEN, 2004). Na década de 50, produz-se o TAC, com excelentes propriedades químicas e físicas. Apesar de não possuir a mesma flexibilidade que o NC, comparativamente, o encolhimento do negativo é bastante menor do que o do DAC. Na década de 60, o TAC é destronado pela inserção de um suporte bastante mais estável quimicamente, o PET. Este polímero sintético reúne as propriedades desejáveis para o filme, conseguindo assim fixar-se no mercado até aos nossos dias. No entanto, paralelamente, a utilização do TAC manteve-se por apresentar características físicas superiores ao PET, como a flexibilidade (PAVÃO, 1997; SHASHOUA, 2008).

4. Negativos em Acetato de celulose

4.1. Caracterização

O acetato de celulose é um material que apresenta um comportamento reversível quando aquecido, definindo-se assim como um polímero termoplástico (KLEMM *et al*, 1998; SHASHOUA, 2008), pertencente à família dos ésteres de celulose. O AC é um derivado da celulose, uma matéria-prima orgânica, abundante na natureza principalmente em plantas (algodão, linho) e na madeira. A celulose caracteriza-se por ser um homopolímero linear de comprimento variável constituído por unidades de β -D-glucopiranoose, com ligações $\beta(1\rightarrow4)$ glicosídicas, sendo por isso um polímero de grande peso molecular (KAMIDE, 2005; LI *et al*, 2010). As suas cadeias são formadas por perda de água entre as moléculas de glucose, e por esse motivo as unidades estruturais são denominadas de anidrogucose e cada unidade sua possui grupos hidroxilo nas posições C(2), C(3) e C(6), e nas posições C(1) e C(4), tem terminações de natureza distinta, como um aldeído e um álcool respetivamente (KLEMM *et al*, 1998; SHASHOUA, 2008) (Figura 1).

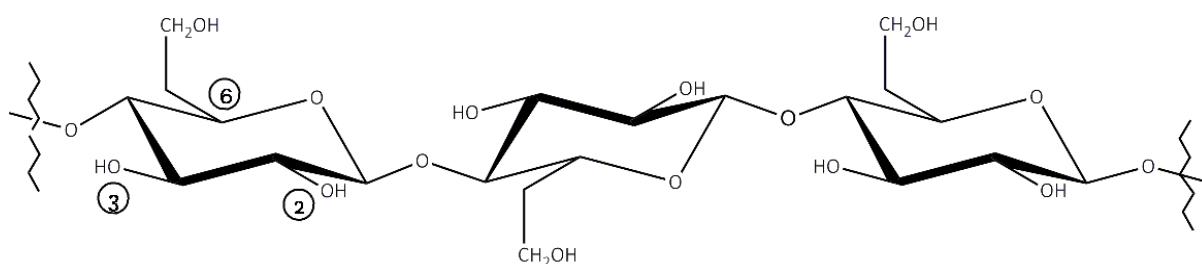


Figura 1 - Formação da cadeia de celulose pela união de unidades β -D-glucose, com a representação das posições dos grupos hidroxilo (REILLY,1993).

4.2. Produção

O AC é obtido a partir de uma reação de acetilação da anidrogucose, que se caracteriza pela substituição parcial ou total dos grupos hidroxilo por grupos acetilo. Para que ocorra essa reação e uma nova conformação molecular é adicionado à celulose esterificada ácido acético, anidrido acético e catalisadores, como o ácido sulfúrico e / ou perclórico (EDGE *et al*. 1988; KLEMM *et al*, 1998, p.170). O AC pode adquirir diferentes propriedades consoante o seu grau de substituição (GS), que pode variar de 0 no caso da celulose a 3 no caso do TAC (SAMIOS *et al*, 1997).

O TAC foi o primeiro filme a ser produzido na família dos AC, tinha os grupos laterais totalmente acetilados (GS=3). No entanto, este material era apenas solúvel em solventes dispendiosos e tóxicos, limitando assim a sua acessibilidade. Desta forma, produziu-se o DAC, parcialmente desacetilado a partir do TAC, de forma a obter um material com um menor GS, que, por sua vez, era mais solúvel em solventes disponíveis no mercado (Figura 2). Contudo, a partir da década de 50 o TAC

inicia uma produção em larga escala, pois a sua manufatura tornou-se mais económica e menos tóxica de sintetizar; mantendo a sua produção como já mencionado até aos dias de hoje (CHANDA, 2000; VALVERDE, 2004).

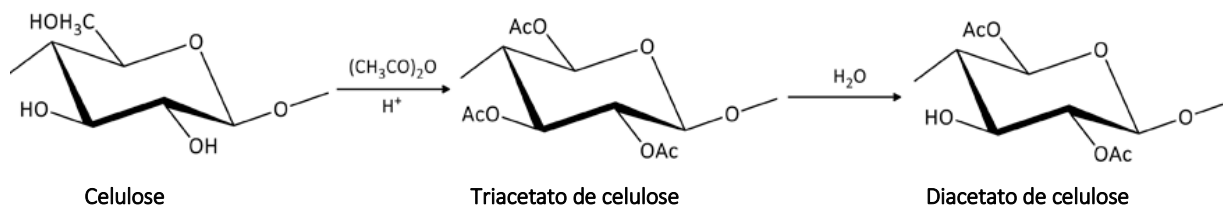


Figura 2 - Esquema da obtenção do acetato de celulose a partir da acetilação da celulose (SILVA, 2009).

4.3. Aditivos

Durante a manufatura dos filmes em AC, são adicionados diversos aditivos à sua composição com o intuito de melhorar as propriedades químicas e físicas do polímero:

- Antioxidantes - para retardar a degradação por oxidação;
- Estabilizadores UV – para proteger contra a radiação UV;
- Plastificantes – para o tornar mais flexível, reduzindo a temperatura de transição vítrea;
- Lubrificantes – para prevenir a aderência a outros materiais;
- Retardadores de chama – para inibir a ignição.

Sendo elementos fundamentais para a estabilidade do polímero devem possuir certas características como, estabilidade a temperaturas e pressões elevadas de processamento; capacidade de permanecer na formulação do polímero durante o seu tempo de vida útil, sem que ocorram migrações ou evaporações, baixa toxicidade e odor, entre outras (SHASHOUA, 2008).

4.4. Estratigrafia

Os negativos fotográficos são materiais que se estruturam em diferentes camadas sobrepostas, o suporte, a emulsão, camada(s) adesiva(s), camada anti-curvatura e/ou camada anti-halo e camada de proteção (Figura 3) (CILIBERTO *et al*, 2013).

O suporte define-se por ser a base de aderência dos restantes elementos que constituem o negativo fotográfico. É um material idealmente transparente, resistente à humidade, a químicos de processamento e à manipulação. A emulsão é a camada onde se encontra o registo da imagem, sendo composta, nas películas flexíveis, por gelatina, um material de origem animal, bastante estável, transparente, que mantém dispersos os cristais de halogeneto de prata sensíveis à luz, impedindo que se toquem e se aglutinem (REILLY, 1986; EATON *et al*, 1985). Estas são camadas independentes, unidas

através de finas camadas adesivas que conferem estabilidade ao filme; normalmente é usada uma amálgama podendo ser de NC ou AC e gelatina formando uma pequena camada, ou então, o suporte é embebido numa solução de álcool e gelatina permitindo a aderência de ambas as camadas (JOHANSEN, 2004; VALVERDE, 2004).

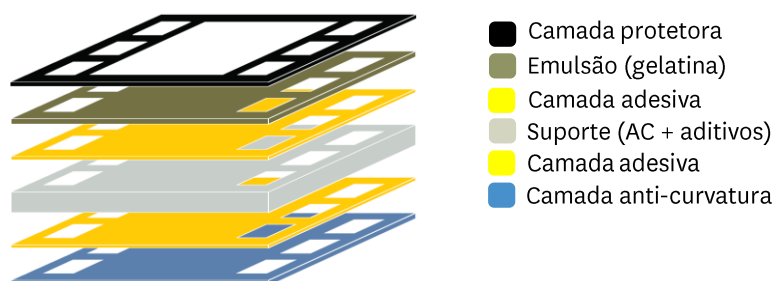


Figura 3 - Estratigrafia típica de um negativo em acetato de celulose.

A camada anti-curvatura tem por objetivo principal, aliviar a tensão criada pela emulsão no suporte com a adição de uma outra camada de gelatina no lado oposto, mas nem sempre se verifica a sua existência. A camada anti-halo pode ser adicionada à camada anti-curvatura ou pode ser colocada entre a emulsão e o suporte ou mesmo junto com a emulsão. Esta camada contém corantes que têm por objetivo prevenir a formação da luz refletida do halo, com a absorção de luz não desejada de certas gamas do espectro (OBLSCHLIIGER *et al*, 1969; GLAFKIDÉS, 1987; REILLY, 1993). Tem também como objetivo reduzir a sua dispersão, evitando o efeito de enevoamento nas zonas de luminosidade intensa permitindo uma melhor definição da imagem (SCHARF, 1982). Por fim, pode ser aplicada uma camada fina de proteção de gelatina por cima da emulsão, funcionando como barreira a poluentes atmosféricos, poeiras, humidade relativa, temperatura e à manipulação incorreta (GASPARD, 2007).

4.5. Deterioração

O AC surge em substituição do NC, uma vez que era necessário retardar as suas propriedades de inflamabilidade, constituindo este um dos fatores mais catastróficos para as coleções. Contudo, o AC é um material muito propenso a deteriorações, quer devido à instabilidade da sua composição química, quer devido à sua suscetibilidade em condições ambientais, de temperatura (T) e humidade relativa (HR) incorretas (SHASHOUA, 2008). Também está sujeito a deteriorações quando exposto a gases poluentes, como ácidos ou bases (por exemplo, na presença de outros filmes degradados), iniciando ou acelerando o seu processo de degradação química (HORVATH, 1987; PAVÃO, 1997).

A identificação e compreensão dos vários mecanismos de deterioração do AC são pois fundamentais para a preservação das coleções. A avaliação do seu estado de preservação pode ser caracterizada em 6 estágios (HORVATH, 1987; VALVERDE, 2004; FISCHER, 2008) descritos sucintamente a seguir, nos quais se deferência entre autores, podendo assim ocorrer independentemente da ordem proposta:

- Nível 1 - O negativo não apresenta níveis de deterioração;
- Nível 2 - Odor a ácido acético – síndrome do vinagre; encolhimento e fragilidade do suporte;
- Nível 3 - Os negativos começam a enrolar e surgem pequenas manchas de coloração;
- Nível 4 - O negativo começa a deformar irregularmente;
- Nível 5 - Ocorre a formação de bolhas como também de cristais;
- Nível 6 - Formação de canais em ambos os lados do filme e destacamento da emulsão.

Quando o AC inicia o seu processo de deterioração, este manifesta-se com um odor muito forte a vinagre, conhecido como a *síndrome do vinagre*. O fenómeno processa-se devido à presença de água, causando hidrólise do material, mais concretamente ocorre uma desacetilação, processo contrário ao da sua formação. Os grupos laterais acetilo (COCH_3) são lentamente removidos da cadeia de celulose e substituídos por grupos hidróxilo (OH), que consiste na libertação de ácido acético (CH_3COOH) (PAVÃO, 1997; SHASHOUA, 2008). Iniciado o seu processo de desacetilação, ocorre não só um rearranjo como uma despolimerização, com a cisão das cadeias de anidroglicose, tornando assim o polímero mais pequeno (JOHANSEN, 2004). Despolimerização que também pode ser provocada pela libertação de solventes residuais usados no processamento do negativo, que surgem geralmente com o seu envelhecimento. Como resultado, observa-se uma diminuição das propriedades mecânicas do polímero, levando a uma perda de flexibilidade que conseqüentemente torna o suporte frágil, com menor resistência à humidade e com tendência ao encolhimento, encurvamento e enrolamento (HORVATH, 1987; REILLY, 1993). Devido à libertação do ácido acético, ocorre a despolimerização que provoca ao encolhimento das cadeias de anidroglicose, levando assim à migração dos plastificantes, com o aparecimento de bolhas e depósitos cristalinos no suporte, que se manifestam como pequenas erupções. Isto também deve-se à incompatibilidade química dos plastificantes com o polímero, que perde a sua capacidade de retenção expelindo-os como já mencionado (CUDELL *et al*, 2011; REILLY, 1993). Estes aglomerados vão permanecer inicialmente na sua forma líquida, mas quando em contacto com a atmosfera poderão cristalizar (JAMISON, 2004). Em casos mais extremos podem levar à rutura da emulsão, resultando na perda de legibilidade da imagem.

Geralmente os plastificantes introduzidos no filme fotográfico correspondem, em média, a 12% a 15% do peso do filme e estão normalmente distribuídos por toda a superfície do suporte plástico. Desempenham uma dupla função, a primeira é abrandar a taxa de combustão do filme tornando-o menos inflamável, e a segunda é o de reduzir a sua instabilidade dimensional com as variações de humidade relativa (REILLY, 1993).

Esta dissertação debruça-se sobre a deterioração mais significativa da coleção em estudo: o fenómeno de encurvamento e enrolamento, deterioração invulgar, senão inédita na proporção aqui encontrada, de acordo com a bibliografia consultada. No entanto, foi documentado no artigo do autor

Jamye Jamison³, à semelhança dos negativos em estudo, a deterioração de encurvamento na coleção do Arquivo de Eliot Elisofon no Centro de Investigação Harry Ransom Humanities da Universidade de Texas em Austin (JAMISON, 2004). O artigo explora as possíveis causas de deterioração, focando-se essencialmente na falta da camada anti-curvatura, impedindo a sua sustentação quando o suporte começa a deteriorar-se. Talvez este seja um dos motivos para que os negativos Perutz apresentem encurvamento e enrolamento, pormenor que será explorado mais à frente na análise por MO, aquando da visualização da sua estratigrafia.

Havendo um grande desconhecimento da marca, interessa explorar todos os aspetos da sua composição que possam justificar este comportamento e citando David Horvath esta deterioração poderá também depender da “...composition and proportion of solvent mixtures, and the conditions of manufacture on the deformation of cellulose ester films.”⁴

Com o levantamento do estado de preservação da coleção foi possível observar que no início de cada secção os negativos apresentam, encurvamentos de nível 5 e assim que se avança para o seu fim, os negativos já têm encurvamentos entre o 1 e 2 (Figura I.9). Este fenómeno, talvez se deva ao facto dos módulos não estarem totalmente preenchidos ou seja, quanto maior o espaço disponível, maior a deformação e quantidade de filmes enrolados no conjunto de filmes acondicionados. Esta característica não foi observada nos restantes módulos da coleção FUP (Figura I.10). Esta sucessão de encurvamento também se verifica ao longo do módulo, no qual independentemente da presença das secções, os negativos localizados mais à frente apresentam uma maior percentagem de negativos com encurvamento 3, 4 e 5 que no final do módulo. O que poderá significar que os negativos da frente estão mais suscetíveis ao encurvamento, possivelmente devido às variações da HR e T. Este facto leva a considerar se a coleção em estudo não tivesse sido retirada da bobine e cortada em tiras, possivelmente esta deterioração não teria ocorrido nesta proporção.

Identificação material e métodos aplicados

1. Caracterização material da coleção da FUP

Tendo como objetivo prioritário a recuperação da informação contida nos negativos e sendo para tal necessário proceder a tratamentos de conservação e restauro, que permitam planificar o negativo de modo a recuperar a legibilidade dos microfilmes, tornou-se indispensável aprofundar o conhecimento material sobre a coleção em estudo antes de qualquer intervenção. Visou-se assim

³ JAMISON, J., *A Survey of Photographic negative collections from 1925-1950: some results and observations*, Topics in Photographic Preservation, 10, (2004) p.10

⁴ Citação de HORVARTH, D. G., *The Acetate Negative Survey*, Final Report, University of Louisville, Louisville (1987) p. 19

proceder à identificação do material dos microfilmes, recorrendo-se à aplicação de técnicas analíticas para uma caracterização rigorosa da natureza físico-química tanto do polímero como da emulsão. Foi também identificada a estratigrafia dos negativos em estudo e de outras marcas pertencentes à coleção da FUP, como base de comparação. Por fim, foi determinado o Grau de Substituição (GS) dos negativos em estudo.

2. Identificação preliminar

Num primeiro contacto com a coleção, a identificação da natureza do material base pode ser realizada por observação à vista desarmada. Aspetos como o levantamento e caracterização dos fenómenos de deterioração; a observação de marcas, impressões ou códigos nos bordos do filme, que são uma fonte importantíssima de informação; como a sua data de produção que irá auxiliar no enquadramento cronológico da tipologia de filme (PAVÃO, 1997; FISCHER *et al*, 2010). Assim, realizou-se uma observação e um exame pormenorizado do conjunto de negativos sob estudo.

2.1. Testes de flutuação e de difenilamina

A identificação também pode ser realizada através da aplicação de testes destrutivos, em que se recolhe uma pequena amostra, permitindo assim uma identificação mais imediata.

O teste de flutuação foi o primeiro a ser realizado na coleção, com o princípio básico de distinção das películas em NC das mesmas em AC devido às suas diferenças de densidade⁵, com a colocação da amostra numa solução de tricloroetileno e tricloetano (PAVÃO, 1997; BENNETT *et al*, 1999; MOSCIARO, 2010; FISCHER *et al*, 2010). Este teste foi ainda complementado e confirmado com a realização do teste de difenilamina, que consiste na identificação do material através da colocação de uma pequena gota da solução de difenilamina (0,5%) em ácido sulfúrico sobre o fragmento recolhido do negativo, o qual adquire a coloração azul profundo no caso de um filme em NC, mas no caso dos filmes em AC e em PET, não se observa coloração, mantendo-se as amostras transparentes (WILLIAMS, 2004; PAVÃO, 1997). No entanto, temos que ter em conta que estes testes, para além de serem destrutivos, exigem a recolha de uma pequena amostra para análise e muitas vezes não são conclusivos, podendo o estado de deterioração do material influenciar os resultados.

2.2. Microscopia ótica (MO)

A MO permite a visualização detalhada dos filmes e das suas camadas estratigráficas. O método foi aplicado às tiras da marca em estudo Perutz, como aos negativos já em tiras da marca Ferrania e Kodak (Figura II.1 e II.2) e aos rolos da marca Agfa L AGEPE FF e Agfa Gevaert (Figura II.3 e II.4) presentes na coleção, para fins de comparação dos resultados observados. De forma a compreender qual a estratigrafia dos microfilmes, foram realizados vários testes para perceber qual a

⁵ A densidade do acetato de celulose é de 1,26 – 1,29 e do nitrato de celulose 1,50 – 1,53 (PAVÃO, 1997) p.9.

melhor forma de produzir um corte longitudinal no filme, que permitisse a observação das diferentes camadas no MO.

A recolha das amostras foi realizada, aplicando 3 métodos de corte distintos: tesoura, bisturi e azoto líquido. Além disso, observou-se ainda a aresta de corte do fabricante, permitindo assim a observação sob microscópio ótico de 4 superfícies distintas. O procedimento para a recolha das amostras desdobra-se nas seguintes etapas: 1) realização do corte; 2) observação sob lupa binocular; 3) observação sob MO. Obtida a amostra do microfilme, esta é posicionada no MO, o mais verticalmente possível com a aresta de corte virada para cima, entre molas de orelhas de 15mm, pois foi o utensílio disponível que criava menos interferências na imagem com a dispersão da luz visível.

Para a primeira recolha de amostra, utilizou-se uma tesoura, material simples e de fácil acessibilidade e manuseamento. A amostra foi posicionada, como atrás indicado, com a aresta de corte virada para cima. O que se verifica é um pequeno declive criado pela tesoura, resultando numa aresta na qual a estratigrafia é pouco visível.

O segundo método de corte foi a sua realização com o bisturi; a pressão da lâmina do bisturi deixou impressa no suporte uma pequena ondulação na aresta do corte.

O terceiro método de corte foi realizado com o azoto líquido (N₂) num fotograma, que se foi quebrando em pequenas dimensões com o auxílio de uma pinça. Este método, devido à utilização da pinça como instrumento de corte, não permitiu a precisão de corte necessária, resultando em arestas arredondadas e no destacamento entre a emulsão e o suporte.

O quarto método consistiu na visualização da estratigrafia do filme pela aresta de corte do fabricante. Neste corte é possível ver a impressão de um padrão dentado (variável, dependendo do fabricante), permitindo uma maior distribuição das forças físicas aplicadas sobre o negativo na zona de corte, havendo menos enrolamento (Tabela II.1), quando as folhas industriais de AC são transformadas em rolos fotográficos de 35mm (SILVA, 2009). Este método permitiu, posicionar-se a amostra o mais verticalmente possível, tornando-se a aresta de corte do fabricante a selecionada como método de visualização das distintas camadas estratigráficas dos microfilmes em estudo e restantes negativos da coleção, para efeitos de comparação.

2.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (μ-FTIR)

A análise por μ-FTIR complementou em parte o exame realizado sob MO, permitindo determinar a presença dos diversos compostos que compõem estratigraficamente o microfilme, nomeadamente esclarecer sobre a presença ou ausência das camadas adesivas. Esta informação é de particular importância para a aplicação de tratamentos de conservação e restauro à coleção, como perceber se poderá ser um fator na deterioração do material. Também complementou os testes analíticos destrutivos (Testes de flutuação e de difenilamina) para a identificação do material, permitindo confirmar com exatidão a natureza do polímero.

Pretendeu-se ainda que as análises por μ -FTIR facilitassem a compreensão dos fenómenos de deterioração observadas a nível macroscópico e permitissem estabelecer uma relação com a alteração dos materiais, observada a nível molecular. A partir da aplicação da curva de calibração desenvolvida no artigo *Preparation, Characterization and Biodegradation Studies on Cellulose Acetates with Varying Degrees of Substitution* por Samios *et al*, foi ainda possível calcular o grau de desacetilação do material, quantificando o seu estado de deterioração atual.

Foram recolhidas 5 micro amostras de 6 negativos, em – B.E.P. (09-03-12_150); Encurvamento 1 (10-02-09_47); Encurvamento 2 (10-01-10_86); Encurvamento 3 (09-03-08_20); Encurvamento 4 (09-03-10_15); Encurvamento 5 (10-01-01_151).

3. Avaliação do estado de preservação da coleção

3.1. Principais fenómenos de deterioração

Numa primeira fase, foi realizada uma avaliação do estado de preservação e conservação da coleção, por observação das deteriorações presentes quer na emulsão como no suporte (Anexo V), enquadrando os microfilmes Perutz nos diferentes estágios de deterioração mencionados anteriormente.

Segundo um dos autores, David Horvath, esta metodologia de deterioração dos negativo em AC, consiste num *Condition Report*, com 9 dados informativos, que segundo o autor, possivelmente irão permitir relacionar as deteriorações de diferentes marcas comerciais de negativos em AC manufaturados na mesma data. Este método estabelece assim um padrão onde os arquivistas e conservadores podem avaliar as suas coleções e antever as suas possíveis deteriorações (HORVATH, 1987).

3.2. Avaliação do estado de encurvamento

O segundo parâmetro de avaliação incide num estudo mais aprofundado, centrando-se na deterioração mais significativa da coleção, a qual consiste no encurvamento e em casos mais extremos, num completo enrolamento dos microfilmes.

Foi assim criada uma escala de encurvamento, definindo-se 5 graus distintos: o 1º grau – *microfilme sem curvatura visível*; no 2º grau as partes laterais das tiras de filme revelam uma curvatura inicial entre 5° e 20° da base; no 3º grau as partes laterais distanciam-se consideravelmente da base entre 40° a 60° da base; no 4º grau as partes laterais começam a enrolar distanciando-se da base com um mínimo de 60° a 90°; no 5º grau as partes laterais sobrepõem-se dando uma volta de 180° – *microfilme totalmente enrolado* (Figura 4). Este critério de avaliação e a metodologia aplicada é essencial para selecionar os negativos sobre os quais se irá intervir e para monitorizar os resultados dos tratamentos.



Figura 4 - Os diferentes estados de deterioração centrados no seu encurvamento, iniciando-se à esquerda com um microfilme de grau 1 – sem curvatura até ao grau 5 – totalmente encurvado.

3.3. Avaliação da acidez das películas

3.3.1. Medição com A-D STRIPS® e pH

Antes da aplicação de qualquer metodologia de tratamento, mediu-se a acidez dos microfilmes através de dois métodos distintos, as A-D STRIPS® um método muito simples e potenciometria de pH de contacto. Foram utilizados dois tipos diferentes de elétrodos, o primeiro, um elétrodo de superfície plana e o segundo com o microelétrodo (Figura VIII.1 e VIII.2). Os resultados obtidos pelos dois métodos serão complementares e será avaliada a sua concordância.

As A-D STRIPS® são tiras comerciais impregnadas do corante indicador verde de bromocresol, também conhecido como tetrabromometacresolsulfonftaleína, que quando expostas ao ácido acético mudam a sua coloração, permitindo determinar, por comparação com a escala de referência o nível de acidificação, num dado ambiente (Tabela VII.1) (LAVÉDRINE, 2003). É um método de análise específico para filmes em AC, que permite quantificar o ácido acético libertado num espaço fechado. A informação obtida possibilitou determinar as condições de preservação do negativo, priorizando quanto à urgência de intervenção (REILLY, 1993).

A determinação do pH é uma medição mais direta, traduzindo-se numa maior precisão dos dados obtidos na acidez dos microfilmes, pela medição da concentração de iões de hidrogénio $[H^+]$, numa determinada solução: $pH = -\log [H^+]$.

A deterioração do AC, como referido anteriormente, conduz à formação de ácido acético o qual altera o pH do filme diminuindo o seu valor inicial devido ao aumento do seu carácter ácido. Sendo assim, a medição do pH será uma técnica bastante elucidativa para monitorizar a evolução da deterioração dos microfilmes.

Para a medição com as A-D STRIPS® foram selecionados 3 microfilmes com o grau de encurvamento 3, 4 e 5, os quais foram colocados dentro de embalagens individuais em PET, neste caso construída especialmente para este propósito, de forma a criar o referido ambiente fechado (Figura VII.1). As tiras foram colocadas junto dos microfilmes, na reserva do AHU, no dia 22 de Novembro de 2013, com a T cerca de 18 °C e a HR a 60%, permanecendo durante 72 horas.

Para as medições do pH, foram selecionados 6 negativos: - B.E.P. (09-03-12_150); Encurvamento 1 (10-02-09_47); Encurvamento 2 (10-01-10_86); Encurvamento 3 (09-03-08_20); Encurvamento 4 (09-03-10_15); Encurvamento 5 (10-01-01_151), respetivamente. No caso da medição com o elétrodo de superfície plana foram realizadas 3 medições em 3 pontos diferentes e no caso da medição com o microelétrodo apenas 1 medição em também 3 pontos diferentes.

4. Propostas de tratamento

No universo de Arquivo, o conteúdo informativo da documentação é um dos aspetos fundamentais, já que esta é, essencialmente, utilizada para fins de consulta, pesquisas e investigações, etc.. Acresce que neste caso em particular, o nosso objeto de estudo, sendo um microfilme, é já uma cópia, ainda que seja necessário ter em conta que parte uma parte significativa dos originais em papel, possivelmente, já não existem. Assim, ao refletir sobre a aplicação de metodologias de tratamento nestes microfilmes, tem de se ter em vista a preservação dos valores (históricos e de memória) e assim estabelecer definir o estado ideal de preservação da coleção, nunca desconsiderando as suas futuras funcionalidades (APPELBAUM, 2007).

Perante coleções de AC deteriorados, a medida de preservação normalmente aplicada cinge-se, essencialmente, a um controlo da HR e T. Dependendo sempre do grau de deterioração do material, os materiais fotográficos em AC, podem ser acondicionados em depósitos frios ou então congelados de modo a retardar os fenómenos de deterioração (HENDRIKS, 2007; O'CONNOR, 1999). No entanto, antes do seu acondicionamento e armazenamento, os negativos são digitalizados de modo a poderem estar disponíveis numa plataforma digital e facilitar a sua consulta, sem que sejam removidos das suas condições de armazenamento preventivo. Contudo, perante os fenómenos de deterioração que a coleção em estudo apresenta, as medidas de conservação preventiva descritas, não podem ser aplicadas na sua totalidade, sendo que neste caso a problemática central consiste na ilegibilidade das imagens de alguns negativos, devido ao seu encurvamento e enrolamento. Portanto, tornou-se indispensável ponderar e refletir sobre alternativas menos convencionais, procurando tratamentos provenientes da bibliografia desta área específica e fora dela, para ser adaptados às condições dos microfilmes em estudo, avaliando os prós e contras das opções possíveis.

Esta é uma coleção que já tinha sido anteriormente digitalizada, no entanto na data dessa primeira ação para a sua introdução em base de dados, os negativos já se encontravam em mau estado de preservação, resultando em imagens digitais de pouca qualidade e em alguns casos impercetíveis ou difícil leitura. Portanto as metodologias de tratamento vão ter como objetivo prioritário a planificação do filme, de forma a recuperar a imagem e assim conseguir digitalizações de melhor qualidade. Nessa ótica, definiram-se 3 métodos possíveis descritos a seguir.

4.1. *Stripping*⁶

Como primeira metodologia de intervenção, havia já sido equacionado pela conservadora-restauradora, com especialidade em fotografia do IICT. É um tratamento desenvolvido pela empresa *Chigado Albumen Works*, com provas dadas do método em negativos em AC de médio formato. O tratamento consiste na separação da emulsão do suporte, que é depois transferida para um suporte mais estável. Este tratamento baseia-se na dissolução das camadas adesivas, num meio não aquoso, formado por uma combinação de solventes (metanol, acetona, metil etil cetona ou butanona) (WOODS, 1991; MUNSON, 1997).

4.2. *Deshrinking*⁷

A segunda metodologia de tratamento equacionada, denominada por *deshrinking*, foi equacionada, após pesquisa exaustiva sobre tratamentos que fizessem face à deterioração mais significativa deste conjunto de microfilmes, encontrando-se durante este estudo uma única referência bibliográfica (READ *et al*, 2000). Do nosso conhecimento este tratamento apenas é aplicado em filmes cinematográficos tanto em NC como em AC, que apresentam deformações e/ou encolhimento; perante as semelhanças de materiais e fenómenos de deteriorações observados na coleção, decidiu-se tentar a sua aplicação em alguns negativos da coleção.

Diante de um suporte fragilizado e uma emulsão fissurada e bastante quebradiça, para alguns negativos a manipulação física resultará, possivelmente, na quebra do suporte ou destacamento da gelatina. Com este método a manipulação inicial do objeto é mínima, preservando-se assim o estado físico do microfilme, o que nos levou a considerar testar esta metodologia. O *deshrinking* consiste na colocação dos negativos num recipiente, ao qual é adicionado uma combinação de solventes: acetona, glicerol e água (1:1:3), preenchendo alguns centímetros da sua base. Seguidamente é posicionada uma grelha no seu interior (acima do nível dos solventes na base do recipiente) e o objeto a tratar; por fim o recipiente é tapado, criando um microclima isolado. Os negativos permanecem selados numa atmosfera saturada com vapores dos solventes, em que, segundo a literatura, o tempo dependerá da temperatura, podendo variar, entre meses a cerca de 10°C ou semanas a cerca de 30°C. Neste caso, o seu efeito foi bastante mais rápido do que esperado, tendo relaxado o material numa questão de horas a temperatura ambiente (25°C) (consultar Gráfico XI.1). Quando em contacto com os solventes o filme expande, chegando a atingir o seu estado original, podendo assim ser digitalizado. No entanto, a bibliografia alerta para o facto de este tratamento ser temporário, uma vez que a acetona é um solvente extremamente volátil, ao retirar-se os microfilmes do recipiente, ela evapora rapidamente, voltando o filme ao seu estado inicial de encurvamento ou enrolamento (READ *et al*, 2000).

⁶ Termo não traduzido para português, por não existir uma tradução definitiva e clara na terminologia de conservação e restauro da fotografia.

⁷ Idem

Este tratamento baseia-se na afinidade química que os solventes usados têm com o éster de celulose e a gelatina. Devido à semelhança de polaridade entre os materiais e os solventes, verifica-se a difusão da sua mistura no polímero. A utilização de glicerol poderá ser justificada pela maior dimensão da sua molécula relativamente à acetona e à água, que ao ser absorvida pelo AC provocará um maior afastamento das cadeias, traduzido macroscopicamente pelo relaxamento do polímero. O glicerol (também conhecido comumente como glicerina e cientificamente como 1,2,3-propano triol) é um líquido denso com elevada viscosidade (massa específica=1,26 g.cm⁻³, viscosidade=9,34 Pa.s⁻¹, a 25° C), o que justifica a sua diluição com água e acetona (com viscosidades iguais a 1 e 0,32 Pa.s⁻¹, respetivamente) nas proporções que a bibliografia descreve. Para além de que sendo o seu ponto de ebulição muito elevado (290° C), superior ao da acetona (56° C), esta servir-lhe-á de veículo para a sua penetração na matriz do éster, flexibilizando preferencialmente o suporte do filme. Este álcool, com três grupos hidroxilo (OH) (Figura 5), dificilmente será introduzido na estrutura proteica em hélice da gelatina, para além de que dada a natureza hidrofílica da gelatina a sua afinidade para a água é muito superior, com a absorção preferencial deste solvente que irá promover o inchamento de forma a acompanhar o desenrolamento do suporte sem fissurar. Em virtude da elevada dimensão da molécula do álcool comparativamente com a da água o seu efeito de relaxamento no éster de celulose deve ser relativamente rápido, o que significa que o tempo necessário à eficácia do tratamento não será suficiente para que a água inche tanto a gelatina que provoque a sua desintegração e migração e/ou oxidação da prata provocando alterações da imagem após a secagem/evaporação dos solventes, necessária para que se efetue a digitalização.

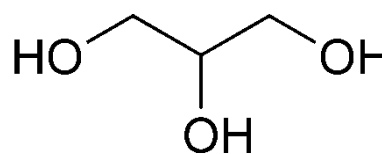


Figura 5 - Estrutura do glicerol (C₃H₈O₃).

4.3. Outras metodologias de tratamento

Face aos resultados do tratamento *deshrinking* e ao cálculo do GS de todas as amostras recolhidas, foi decidido, a título comparativo, realizar algumas modificações no método proposto na bibliografia, testando-se as compatibilidades com o material, priorizando em tornar o negativo flexível e relaxado, com a aplicação de um tratamento por humidificação com uma solução de água e acetona (4:1) e outra somente com água.

O *Polymer Handbook*⁸, apresenta uma lista de solventes, listados em Anexo X, para o AC com GS entre 0 e 3. A grande maioria dos solventes do DAC e TAC são pouco polares, altamente tóxicos e com elevado ponto de ebulição. No entanto, à medida que os grupos acetilo vão sendo substituídos por grupos OH, o que corresponde à desacetilação dos ésteres de celulose, eles tornam-se mais polares, hidrofílicos e menos perigosos.

⁸ BRANDRUP, J., IMMIGUT, E.H., *Polymer Handbook*, Wiley - Interscience publication, John WILEY & Sons, Inc., (1999)

O AC que é um polímero amorfo, no limite com um GS de 0 ou aproximadamente 0, teoricamente é um material solúvel em água, dado que a sua unidade repetitiva se transformou em celulose (BRANDRUP *et al*, 1999). De acordo com esta fonte colocou-se a hipótese de os microfilmes com GS=0 serem solúveis em água ou água e acetona, o que justifica a adaptação do tratamento *deshrinking* e os seus testes. No entanto, isso não acontece, porque o AC agora estruturalmente transformado em celulose por desacetilação, tem na sua composição aditivos que podem alterar completamente a sua polaridade e o seu comportamento em solução, mesmo degradado, bastando para isso que o plastificante utilizado seja hidrofóbico e não se tenha libertado do suporte. Por outro lado, a celulose natural é um material que apresenta uma estrutura semi-cristalina com regiões altamente ordenadas (regiões cristalinas) e regiões desordenadas (regiões amorfas) e apesar da sua natureza higroscópica, a absorção de moléculas de água, só é possível nas zonas amorfas devido à falta de espaços vazios na estrutura cristalina, ocorrendo nesse caso um relaxamento, mas não a dissolução do material (BOCHEK *et al*, 2002; KLEMM *et al*, 2005).

No teste de humedificação com água e acetona, o fotograma de encurvamento 4 (10-03-03_54), foi deixado em atmosfera e vapores num recipiente fechado, igualmente como realizado no tratamento *deshrinking*. No caso do teste de humedificação realizado apenas com água, foi inicialmente testado em amostras recolhidas dos diferentes graus de encurvamento dos microfilmes Perutz e depois num fotograma de encurvamento 4 (10-03-03_53).

4.4. Digitalização 3D

No âmbito do projeto DigiT FUP, foram também contempladas outras metodologias, para a recuperação da imagem, através da aplicação de novas tecnologias de digitalização, não invasivas e não destrutivas, combinadas com modelagem computacional e sistemas de simulação, introduzindo um novo paradigma no restauro de acervos documentais em risco. Para a aplicação deste sistema inovador, o Professor Brent Seales, com provas dadas na área e consultor do projeto, aconselhou o uso de um Scanner 3D e considerou que, numa primeira fase, se devia apostar inicialmente nas películas que apresentam um grau de encurvamento de 2 e 3, e não nas películas com um encurvamento 4 e 5. Ponderou que nesta fase do projeto esta metodologia era pouco viável à sua recuperação através da digitalização, mesmo recorrendo a aparelhos de tomografia computacional de raios X, devido às sobreposições de áreas transparentes que dificultam a separação das camadas. Foi então estabelecido contacto com o Laboratório de Mineralogia e Petrologia do Instituto Superior Técnico – IST, tendo-se procedido à realização de ensaios preliminares (CASANOVA, 2014).

1. Identificação preliminar

A identificação preliminar material da coleção pôde ser imediatamente realizada após um primeiro contacto com ela, devido ao forte odor a vinagre (síndrome do vinagre) libertado pelos microfilmes, característico da deterioração dos negativos em AC.

Como se referiu atrás, a datação da coleção também é uma fonte importante de informação para a identificação. Sabendo-se que a FUP foi fundada em 1952, presume-se que grande parte destes microfilmes tenham sido criados nesta década (SOUSA, 1986). Para além disso, como já mencionado, os NC foram descontinuados a partir dos anos 50, do século XX, enquadrando-se a coleção em estudo, no período de produção dos AC (FISCHER *et al* 2010; VALVERDE, 2004).

As impressões ou códigos de fabrico nos bordos das películas, também permitem a sua identificação. Apesar de não se ter observado códigos, os filmes em AC geralmente apresentam a insígnia *safety* nos bordos; no entanto os negativos PERTUZ em estudo têm a palavra *NONFLAM* (Figura 6), que traduzindo significa *não inflamável*, presumindo assim que se trata de filmes com uma menor taxa de inflamabilidade, problemática ultrapassada na produção dos AC (PAVÃO, 1997; BENNETT *et al*, 1999; HENDRICKS, 2007).



Figura 6 - Insígnia identificativa do filme em AC – NONFLAM.

2. Métodos de exame e análise

2.1. Testes de flutuação e de difenilamina

Tanto para o teste de flutuação como para o teste de difenilamina foram recolhidas amostras de 3 negativos. Observou-se que com o primeiro teste a totalidade das amostras dispersas na solução flutuava, indicativo claro de que se trata de um material em AC (PAVÃO, 1997; BENNETT *et al*, 1999; MOSCIARO, 2010).

No teste de difenilamina, quando aplicada a solução sobre a amostra, após cerca de 1 minuto esta não adquiriu qualquer tonalidade, comprovando-se assim que realmente se tratava de um microfilme em AC.

2.2. Microscopia Ótica (MO)

Com a MO foi possível concluir que tanto os negativos da marca Perutz, como as outras marcas analisadas, apresentam apenas 2 camadas estratigráficas visíveis: o suporte em AC e a

emulsão em gelatina. Através da luz polarizada (Figura II.5) e da luz ultravioleta - Filter set 2 (Figura II.6), verificou-se a fluorescência de ambas as camadas com uma camada negra superior, indicativo da presença dos sais de prata dispersos na gelatina. Esta tonalidade deve-se aos elementos metálicos que não florescem neste comprimento de onda. No entanto, na análise das imagens obtidas, possivelmente, a dispersão da luz criou interferências na imagem, criando a ilusão de camadas que não se encontram no filme.

A ausência da camada anti-curvatura será, possivelmente, uma das razões que contribuíram para o encurvamento e enrolamento dos microfilmes (fenômeno documentado na coleção do Arquivo de Eliot Elisofon). No entanto, como os negativos fotográficos em 35mm são produzidos inicialmente em rolos, estando habitualmente enrolados em bobines, talvez não seja aplicada esta camada propositadamente, para permitir uma maior flexibilidade do material. Neste caso, como o rolo foi cortado em tiras a situação agravou-se. Porém, há que salientar que as outras marcas presentes na FUP, em 35mm, também não possuem esta camada e não apresentam este grau de encurvamento, pelo que algo mais se passa com este tipo de filme.

Com a inexistência desta camada, a camada anti-halo, detetada com a presença de manchas de coloração azulada devido à deterioração do AC, não está na camada anti-curvatura, como seria de esperar, mas provavelmente entre a emulsão e o suporte.

Na observação por MO, não foi possível a visualização das camadas adesivas, o que poderá significar a inexistência dessas camadas; ou então que método de adesão das camadas, seja uma camada de gelatina misturado com álcool, não sendo talvez possível de diferenciar entre esta e a emulsão. Como também são camadas de âmbito secundário não são perceptíveis devido à sua fina espessura.

2.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (μ -FTIR)

A análise dos espectros obtidos permitiu identificar o material da emulsão como sendo em gelatina e do suporte, caracterizando-o como AC.

No espectro relativo à análise da emulsão (Figura III.1), podemos observar que, independentemente do estado de encurvamento ou do estado de deterioração dos microfilmes a gelatina não parece ter sofrido alterações significativas, pela quase inalterabilidade dos picos e bandas característicos deste material. O espectro apresenta bandas de absorção características da gelatina, nomeadamente a Amida A, uma banda de distensão N-H a 3660 cm^{-1} ; Amida B a 3074 cm^{-1} ; Amida I, C=O e CN (distensão) a 1650 cm^{-1} ; Amida II a 1538 cm^{-1} ; Amida III a 1238 cm^{-1} (PERRON, 1989; BAHY, 2012; ALMEIDA *et al*, 2012). O espectro apresenta ainda bandas como o CH_2 a 2873 cm^{-1} , que corresponde a vibrações de distensão assimétricas e a flexão do N-H a 1454 cm^{-1} , que fornece

informação para uma leitura correta do espectro na zona de maior energia (MORRISON *et al*, 1996; STUART *et al*, 1997, BIRSHTEIN *et al*, 1982).

Respetivamente à análise do suporte em AC (Figura III.2) é possível identificar os picos e bandas características do material. O espectro apresenta a banda na zona de maior energia correspondente ao OH (distensão) a 3482 cm^{-1} , esta banda fornece-nos informação revelante quanto às ligações de hidrogénio, que vão aumentando quanto à sua largura e intensidade de absorção, e quanto mais deterioradas as amostras, o que corresponde ao processo de deterioração do AC (MORRISON *et al*, 1996, SKORNYAKOV, 1998). Os grupos OH vão sendo introduzidos na composição do AC, acabando por substituir gradualmente os grupos acetilo. Outro elemento característico de um espectro em AC é o carbonilo a 1754 cm^{-1} (distensão) e 1235 cm^{-1} (flexão) do grupo acetilo (GUO *et al*, 2008; SAMIOS *et al*, 1997). O pico de absorção a 2946 cm^{-1} , corresponde à distensão vibracional do C-H, enquanto, a 1488 cm^{-1} e 1371 cm^{-1} , são vibrações simétricas e assimétricas do CH_3 . Na região menos energética do espectro, podemos encontrar os picos com menor intensidade a 1049 cm^{-1} distensão C-O-Ce a 903 cm^{-1} , novamente uma distensão C-H (NICOLET, 2001; SHASHOUA, 2008).

Esta técnica veio ainda complementar a visualização por MO; na recolha das amostras do lado do suporte analisadas por μ -FTIR, os espectros não apresentam nenhum pico ou banda característico que indique a presença de gelatina, material usado na camada anti-curvatura. O mesmo aconteceu com a recolha de amostras mais profundas da emulsão, onde os espectros obtidos não evidenciam a presença de uma camada adesiva.

Através da análise dos espectros não foi possível relacionar o encurvamento que as películas apresentam com a sua estrutura molecular. De 5 micro amostras recolhidas de cada microfilme, concluiu-se que a deterioração ao longo da tira não é constante, não parecendo haver um padrão de desenvolvimento da deterioração. As amostras recolhidas das 3 zonas mais periféricas podem estar mais deterioradas no filme de encurvamento 1, mas no filme com um encurvamento 3 será a zona menos deteriorada, inconsistência que se verifica em todos os negativos analisados, podendo ser justificada pelo acentuado estado de deterioração da coleção. Alguns espectros aparentam apresentar uma total substituição dos grupos acetilo, pela inexistência do pico de carbonilo, traduzindo-se assim num suporte completamente desacetilado, reconvertido na estrutura química da celulose. Em termos gerais, não é possível estabelecer uma relação direta entre o aumento da deterioração e o aumento da banda do grupo OH e uma diminuição do carbonilo, C=O.

Da análise por μ -FTIR, também verificou-se que os espectros obtidos dos 5 graus de encurvamento são relativamente idênticos (Figura III.3 a III.8). Só são assinaláveis diferenças significativas entre o negativo classificado em B.E.P. (Figura III.3) e o negativo de encurvamento 3 (Figura 3.6), permitindo assim criar uma correlação entre os espectros obtidos com o encurvamento

apresentado. Isto porque o negativo em B.E.P., apesar de não ter deteriorações, apresenta um encurvamento semelhante ao do negativo de encurvamento 3, traduzindo-se numa banda de OH maior no negativo considerado deteriorado de encurvamento 3. Parece não existir uma relação direta entre o grau de encurvamento e o grau de acetilação, contendo nos espectros informação relativa à desacetilação que o filme sofreu, não denunciando possíveis causa(s) do encurvamento atípico da coleção.

A partir dos espectros obtidos na análise por μ -FTIR, pretendeu-se quantificar a deterioração do AC, com o cálculo do GS dos microfilmes, que consiste no número de grupos acetilo por unidade de anidroglicose, podendo variar entre 0 e 3, sendo GS=0 no caso da celulose, GS=1 para o monoacetato de celulose, GS=2 e GS=3 para o diacetato e celulose e triacetato de celulose, respetivamente (SILVA, 2009). Para esse cálculo foi aplicada a curva de calibração de SAMIOS *et al* aos espectros com diferentes graus de encurvamento (Gráfico IV.1). Apenas foi possível determinar o GS de algumas amostras de cada negativo. Os calculados na mesma tira de microfilme apresentam uma variação de valores muito grande entre 0,5 a 3, não sendo fiáveis para classificar o tipo de AC. Nos cálculos realizados, foram também obtidos valores negativos, e nos microfilmes de encurvamento 4 e 5, nem sequer foi possível aplicar o método de determinação. Tal poderá dever-se ao seu avançado estado de deterioração, estando os negativos totalmente hidrolisados, ou seja, com um GS a aproximar-se de 0, o que significa que o polímero se encontra estruturalmente equivalente à celulose. O método aplicado poderá também não ser o mais adequado para a determinação do GS dos negativos em estudo. Estes resultados são concordantes com os espectros de μ -FTIR dessas mesmas amostras, que apresentam a banda do grupo OH bastante larga e intensa ao contrário do pico de C=O que é quase inexistente, revelando assim um material desacetilado.

Tentou-se verificar se os diferentes graus de encurvamento estavam associados à cisão do polímero e qual a variação ocorrida, através da determinação do peso molecular médio dos filmes em estudo, por cromatografia líquida de exclusão molecular (GPC/SEC). O único solvente compatível com o sistema cromatográfico e adequado aos ésteres de celulose é o clorofórmio no qual tinham que ser preparadas as amostras para análise, após remoção da gelatina. Contudo, verificou-se que nenhuma das amostras recolhidas era solúvel neste solvente, tendo-se o polímero mantido inalterado durante várias semanas. Esta situação significa que o AC se alterou quimicamente de forma significativa, tendo-se tornado mais polar não sendo solúvel neste solvente apolar, o que não possibilitou a determinação pretendida; outra possibilidade que se poderia colocar é o AC ter reticulado. Este facto é concordante com o tipo de deterioração resultante da desacetilação (aumento da polaridade pela substituição dos grupos acetilo por grupos hidroxilo) e despolimerização do polímero.

2.4. Avaliação do estado de preservação da coleção

2.4.1. Principais fenómenos de deterioração

De acordo com a classificação dos diferentes estágios de deterioração definidos, dos 1760 negativos que constituem o conjunto de marca Perutz, 1395 manifestam deteriorações de nível 5 e 360 negativos de nível 6 (Gráfico V.1), onde se pôde concluir que grande parte da coleção se encontra num estado *Deteriorado*.

2.4.2. Avaliação do estado de encurvamento

Com a aplicação da classificação dos graus de encurvamento nos microfilmes, estabelecida, avaliou-se que dos 1760 microfilmes em película, 326 será o universo que nos interessa na formulação das metodologias de tratamento (Gráfico V.2). Estes microfilmes com um grau de encurvamento 4 e 5 e não os restantes, de encurvamento 1, 2 e 3 devido à legibilidade da imagem que apresentam.

2.5. Avaliação da acidez das películas

2.5.1. Medição por A-D STRIPS® e pH

Realizadas as medições para determinar a acidez de alguns microfilmes da coleção em estudo, foram obtidos dados elucidativos, que permitem relacionar o fenómeno de deterioração de enrolamento e encurvamento com a acidez dos microfilmes (Tabela 1).

Verificou-se que com o método de medição com as A-D STRIPS®, os microfilmes com o grau de encurvamento mais acentuado, apresentam valores de ácido acético menores comparativamente aos microfilmes com um menor grau de encurvamento (detalhadamente nos Anexos Tabela VIII.1).

Tabela 1 - Valores da medição do carácter ácido de alguns microfilmes da marca Perutz através de AD-STRIPS® e potenciometria de pH.

| Medição de Acidez | | | | |
|-------------------|-------------|--------------------|------------------------------------|--------------------------|
| Encurvamento | A-D STRIPS® | | Eléctrodo de superfície plana (pH) | Microeléctrodo (pH) |
| | Nível | Qtd. Ácido acético | Média por microfilme(pH) | Média por microfilme(pH) |
| B.E.P. | - | - | 3,40* | 4,30±0,1 |
| 1 | - | - | 2,93±0,1 | 3,72±0,1 |
| 2 | - | - | 2,92±0,6 | 3,68±0,1 |
| 3 | 2 | 3-5 ppm | 2,02±0,4 | 3,07±0,7 |
| 4 | 1 | 1-2 ppm | 2,02±0,3 | 3,03±0,2 |
| 5 | 1 | 1-2 ppm | ** | 2,32±0,1 |

- Não foram realizadas medições por não serem os graus de encurvamento, focando neste estudo.

*Só foi realizada uma medição

**O enrolamento do negativo não permitiu uma única medição

Nos resultados da potenciometria de pH, verificou-se que com ambos os diferentes elétrodos de contacto, se registou um aumento da acidez à medida que o grau de encurvamento também aumenta. Apesar dos valores da medição com o eléctrodo de superfície plana serem relativamente mais baixos, traduzindo-se em filmes mais ácidos, a progressão é equivalente à da medição com o microeléctrodo (detalhadamente nos Anexos - Tabela VIII.2). No entanto, é de salientar que o filme sem degradação aparente mas com encurvamento de grau 3 (B.E.P.), já apresenta um carácter ácido significativo (pH=4,3), tendo sido já iniciado o seu processo normal de deterioração.

Ao analisarmos detalhadamente os resultados das medições, aparentemente estes não são coerentes. Como mencionado anteriormente, no que se refere ao método das A-D STRIPS® trata-se de uma medição da quantidade de ácido acético libertado para a atmosfera, neste caso numa embalagem de PET. No caso da medição de pH é realizada por contacto direto com o material.

Assim, a diferença dos resultados obtidos da quantificação do ácido acético produzido, é justificada pelo facto de que quando ocorre a desacetilação do AC por hidrólise, há a libertação dos grupos acetilo e formação de ácido acético, e quanto mais deteriorado está o material menor libertação ocorre. Este será o motivo pelo qual os valores para a quantidade de ácido acético medido com as A-D STRIPS® para microfilmes de maior enrolamento (3, 4 e 5), sejam mais baixos; no caso da medição de pH estes filmes estão relativamente mais ácidos, o que corresponde à quantidade de ácido acético preso no filme e não do ácido acético libertado para atmosfera. Os filmes mais encurvados poderão também aprisionar mais ácido, que não libertam, devido ao próprio enrolamento que diminuiu a área diretamente exposta ao meio ambiente.

Durante e depois das medições de pH com ambos os elétrodos, verificaram-se alguns fenómenos menos favoráveis à preservação do filme. No caso do eléctrodo de superfície plana, observou-se que para que ocorressem trocas iónicas a gota de água aplicada teria que ter um diâmetro de cerca de 10 mm, cobrindo assim uma grande área do fotograma. Depois da medição, constatou-se a presença de uma pequena mancha esbranquiçada com o mesmo diâmetro do eléctrodo (Figura VIII.4), talvez devido à pressão aplicada sobre a superfície do microfilme em combinação com o tempo de medição, dado que quanto mais tempo a gota fica em contacto com o filme, mais este a absorve. O tempo e o volume de água são fatores que levam o filme a enrugar e deformar, caso observado em alguns deles (Figura VIII.5). Este efeito não ocorre após a medição com o microeléctrodo, possivelmente porque a quantidade de água aplicada e o tempo de medição são menores.

Das duas tipologias de medição do pH aplicadas, o microeléctrodo, com a sua ponta inferior a 1mm, permite assim uma medição menos invasiva e mais precisa, preservando o microfilme ao nível da imagem e do suporte, facto muitíssimo significativo quando estamos a tratar de negativos que são portadores de informação única.

3. Proposta de tratamento

3.1. *Stripping*

Como referido anteriormente, esta metodologia, em tempos, foi experimentada numa das tiras, no âmbito das ações de conservação e restauro do IICT, pela conservadora-restauradora com especialidade em fotografia, mas provou-se ineficaz (Figura IX.1). Os resultados obtidos com a análise por μ -FTIR, justificam totalmente o insucesso da operação, já que o tratamento atua sobre a camada adesiva em NC que os negativos analisados demonstram não possuir. Assim, depois do estudo realizado aos negativos, esta metodologia de tratamento foi colocada de parte e avaliada como imprópria.

3.2. *Deshrinking*

Com o objetivo de avaliar a eficácia do tratamento recomendado na bibliografia, a metodologia de tratamento foi primeiro ensaiada no 1º fotograma de duas tiras de negativo com um encurvamento 4 (09-03-10_13) e noutra de encurvamento 5 (09-03-11_51). Depois de colocada a mistura de solventes no fundo do recipiente de vidro, os fotogramas, com a gelatina virada para cima, foram pousados lado a lado sobre *reemay*®, que por sua vez foi pousado numa grelha suspensa e o sistema totalmente vedado com uma placa de vidro (Figura XI.2). Ao fim de 45 minutos a absorver os vapores da mistura, o filme de encurvamento 4 (09-03-10_13), estava totalmente relaxado e planificado (Figura XI.3), mas ao fim de 60 minutos, o microfilme mostrava uma tendência de novo enrolamento, mas na direção inversa (lado do suporte) (Figura XI.4). Para contrariar esta tendência, idealmente é recomendado que os filmes flexíveis tenham uma secagem vertical, pois assim garante-se que não haja contacto com outros materiais (NORRIS, 1996). No entanto, estes fotogramas não têm margem suficiente para uma secagem e planificação vertical. Então foram aplicadas molas metálicas ao longo da margem perfurada, para assegurar o fotograma suspenso e mantê-lo plano, primeiro dentro do recipiente (Figura XI.5) e depois no exterior durante a secagem (Figura XI.6). De seguida o fotograma foi observado na lupa binocular não se registando alterações visíveis na emulsão.

O fotograma de encurvamento 5, não apresentou a mesma velocidade de relaxamento que o fotograma de encurvamento 4, tendo sido necessário permanecer durante a noite no recipiente. Na manhã seguinte, depois de 20 horas, observou-se que não houve um desenrolamento, apenas o seu relaxamento e tendência para o colapso no centro do microfilme (Figura XI.7). Com uma pinça, lentamente, procedeu-se ao desenrolamento e planificação, segundo a mesma metodologia anterior, através da aplicação das referidas molas. Este fotograma apresentava danos ao longo do enrolamento, pequenas zonas de emulsão rasgada e ligeiramente levantada, que possivelmente foram causados pelo processo de deterioração de enrolamento, em alguns casos difíceis de observar antes do desenrolar do negativo. Depois do tratamento, a gelatina criou rugas, isto porque, com o enrolamento

do negativo a gelatina esticou e com o tratamento ela não recuperou o seu tamanho inicial (Tabela XI.1)

Ao contrário do referido na bibliografia, neste caso os fotogramas depois de secos não voltaram a encurvar, sendo possível mantê-los planos graças à técnica de secagem com molas em suspensão. Com esta primeira experiência provou-se a eficácia do método, interessando aplicá-lo numa tira completa, com imagens de escrita, para testar a eficácia do método neste caso, nomeadamente o tempo de ação necessário, materiais envolvidos, acompanhamento e ação humana necessária, etc.

Num recipiente de maiores dimensões, e após a concentração da solução de solventes recomendada ajustada, as tiras de microfilmes foram colocadas sobre a grelha metálica, novamente com o encurvamento 4 (09-03-10_13) e encurvamento 5 (10-01-01_152) (Figura XII.1), mais uma vez com a emulsão virada para cima evitando que a gelatina pudesse aderir à grelha metálica e ficasse com o seu padrão impresso no negativo. No caso do negativo com o encurvamento 5, foi colocado *reemay*®, para evitar esse fenómeno. Os filmes foram posicionados no recipiente durante 3 horas e 20 minutos, tendo sido monitorizados e fotografados a cada 20 minutos, verificando-se neste caso que os filmes se enrolam mais (Figura XII.2). Por esta altura o filme de encurvamento 4 já se encontrava suficientemente relaxado para poder ser manuseado e desenrolado, ao contrário do filme de encurvamento 5, que precisou de mais tempo na atmosfera de solventes para ficar totalmente relaxado, tal como sucedera no fotograma inicial.

Com vista à sua planificação a longo prazo, foram colocadas molas metálicas de orelhas nos bordos do filme deixando *gaps* ao longo da margem, para criar peso e assim planificar os filmes ainda dentro do recipiente de solventes (Figura XII.3). Este procedimento permite que o filme absorva os solventes e relaxe na posição plana. Durante o tratamento da tira completa observou-se que as molas, que foram colocadas com algum espaço entre elas, estavam a causar ondulação no filme. Assim, acrescentou-se exceccionalmente uma tira de cartão *grey white*®, cortado com cerca de 15 mm de largura e colocado no comprimento das extremidades perfuradas, para criar resistência na aplicação de molas e assim evitar tensões, e servir de barreira para a força que as molas possam ter sobre o filme (Figura XII.4).

Durante a permanência dos microfilmes na atmosfera de solventes, a gelatina de ambos começou a enrugar, fenómeno igual aos fotogramas iniciais, centrando-se na superfície côncava do filme. Removidos do recipiente, aproveitaram-se as molas, colocando pinos nos orifícios das mesmas e fixando-os em espuma de polietileno, deixando uma distância da superfície, com o filme sempre em tensão. Contudo esta metodologia de trabalho tem de ser aplicada a mais do que um negativo, de modo a otimizar-se o seu procedimento.

Em alternativa e para comparação, realizou-se também uma planificação sob pesos, entre *holitex*®, e mata-borrão (Figura XII.5). Este procedimento foi aplicado ponderando os prós e contras, nomeadamente as possíveis alterações da superfície da gelatina. Tendo em conta que em tratamentos de transferência de emulsão, quando ocorre a separação das duas camadas a gelatina é colocada entre pesos, verificando-se manter a sua estabilidade dimensional, por analogia este procedimento foi considerado aceitável.

Estando os microfilmes secos, os resultados foram bastante bons, pois conseguiu-se um microfilme plano, onde a legibilidade da imagem é possível, sendo assim passível de ser digitalizado. Numa análise mais detalhada por MO, notou-se que nas zonas onde havia pequenos rasgos delimitados na emulsão e/ou um ligeiro levantamento da emulsão, devido às diferenças de comportamento dimensional, nestes casos, depois do tratamento resultou a sua perda, criando lacunas no microfilme (Tabela XII.1). Entre os dois métodos de planificação aplicados, em termos de comparação e para o resultado pretendido, a planificação sob pesos resulta num material totalmente plano. Com o método de planificação com as molas, durante o tempo de secagem dos negativos, a tensão criada por elas vai diminuindo dando origem novamente a uma tira (aproximadamente com um grau de encurvamento 2), mas como já referido, serão necessários mais testes com o objetivo de otimizar o procedimento de secagem e planificação a longo prazo.

Conclui-se assim que o método *deshrinking* é uma metodologia bastante eficaz no tratamento do fenómeno de deterioração por encurvamento e enrolamento em filmes de AC, com resultados passíveis de digitalizações de excelente qualidade (Figura XIII.1 a XIII.4).

3.3. Outras metodologias de tratamento

No teste de água e acetona ao fim de 24 horas, o fotograma (10-03-03_54), teve uma diminuição do diâmetro de 17 mm para 10 mm, enrolando mais (Figura XIV.1 e XIV.2). Aparentemente a nível microscópico não se observou nenhuma modificação significativa nas propriedades da imagem (emulsão) (Tabela XIV.1).

No teste de tratamento por humidificação, realizou-se primeiro um teste de solubilidade do AC, sendo para tal recolhidas uma amostra de cada grau de encurvamento e colocadas em 3 ml de H₂O desionizada. Como as amostras não se dissolveram instantaneamente, foram colocadas sobre uma placa de aquecimento durante 2 horas a 90 °C. Apenas se verificou que as amostras sem a emulsão não dissolveram, apenas incharam ligeiramente, mas de forma pouco significativa, o que mostra que a água teve muito pouca influência no suporte, apesar da sua aparente polaridade. Tal situação não seria esperada, uma vez que as amostras não se dissolveram em clorofórmio e possuíam grupos OH as de nível de encurvamento 4 e 5, como provaram os espectros de μ -FTIR.

Portanto, resolveu-se realizar o teste de humidificação num fotograma de encurvamento 4 (10-03-03_53). Verificou-se que o filme ao invés de inchar/relaxar e planificar, enrolou mais,

igualmente ao tratamento anterior (água + acetona), passando de um diâmetro de 20 mm, para um diâmetro de 7 mm no fim do tratamento (Figura XIV.3 e Figura XIV.4). Para além de se ter observado que no tempo de tratamento o suporte não ficou mais flexível e à lupa binocular, observou-se que a gelatina inchou bastante, criando assim bastante rugosidade depois de a água ter evaporado por completo (Tabela XIV.2). Os factos descritos vêm confirmar o que teoricamente se previa atendendo à polaridade e características físico-químicas dos solventes utilizados no tratamento de *deshrinking*: no relaxamento de AC o glicerol desempenha um papel fundamental enquanto a água tem uma forte ação de inchamento e distensão da gelatina.

3.4. Outras abordagens: digitalização 3D

Até ao momento as experiências realizadas com a digitalização em 3D não conseguiram alcançar o nível de resolução e legibilidade requerida a uma boa leitura da imagem; por outro lado, a informação recolhida dos metadados são de tal forma vastos, que o seu tratamento requer muito tempo de investimento, não se afigurando um método, até à data, vantajoso e viável para este caso concreto. Isto torna os métodos tradicionais de conservação e restauro propostos os únicos capazes de resolver o problema encontrado (Anexo XV).

Conclusões

O projeto DigiT FUP, tem como objetivo recuperar a legibilidade de microfilmes em avançado estado de deterioração, que integram a coleção da FUP, nomeadamente, os negativos de AC da marca alemã Perutz. O estudo desenvolvido nesta dissertação, integrado nesse projeto, permitiu aprofundar o conhecimento sobre metodologias de conservação e restauro tradicionais, normalmente aplicadas nestes materiais, como também alargar esse conhecimento na procura de soluções em outras áreas afins, adaptando-as às deteriorações que caracterizam os microfilmes desta marca. Nesse sentido, o enfoque desta dissertação foi: investigar as causas desta marca estar em pior estado de preservação comparativamente à restante coleção da FUP, através de uma compreensão da composição química e do comportamento físico dos microfilmes; e procurar metodologias de tratamento eficazes para o problema principal, que impede a sua legibilidade, devido ao seu encurvamento e enrolamento.

A primeira etapa do trabalho consistiu na observação da estratigrafia dos filmes Perutz, assim como os Agfa, Ferrania e Kodak, por microscopia ótica em que só foi possível visualizar apenas duas camadas, a emulsão e o suporte, contrariando muito do que vem descrito na literatura. Todavia, a composição estratigráfica sem a camada anti-curvatura é coerente com a flexibilidade que os negativos em 35mm necessitam ter, dado que a sua presença iria aumentar a espessura do filme e

previsivelmente aumentar a sua rigidez. Ponderou-se também a hipótese de que um tratamento anterior de limpeza tivesse eliminado ou resultado na aderência da camada anti-curvatura à embalagem, no entanto, não foram encontrados vestígios nas embalagens de uma possível aderência.

A análise por μ -FTIR foi uma ferramenta fundamental, na confirmação da inexistência da camada anti-curvatura e de uma camada adesiva de NC, pois na recolha de micro amostras não foram detetados picos característicos destes elementos.

Esta técnica também permitiu, identificar a natureza dos microfilmes, tratando-se de AC e gelatina; no entanto, a informação espectral não traduziu o grau de encurvamento dos microfilmes, apenas a sua deterioração, que não é idêntica em toda a dimensão de um filme, o que foi verificado através da realização de micro amostragem ao longo do comprimento e da largura da tira. Este fenómeno resultou em cálculos do GS pouco fiáveis, sugerindo valores quase todos aproximados a um material totalmente desacetilado que por consequência apresentaria uma maior polaridade. No entanto, com o ensaio dos tratamentos de humificação (água; água e acetona) o polímero do suporte não teve qualquer reação aos solventes, ocorrendo somente o inchamento da emulsão.

A medição da acidez, foi o único teste que permitiu relacionar a acidificação com o seu grau de encurvamento, tendo-se concluído que quanto mais enrolado se encontra o filme, mais ácido acético ele tem aprisionado na sua matriz polimérica; sendo assim é menor a libertação para a atmosfera, o que se poderá dever também à menor área superficial diretamente exposta.

De forma a fazer face à resolução do problema de encurvamento e enrolamento dos microfilmes, foram explorados os tratamentos de conservação e restauro geralmente utilizados em coleções de negativos em AC, os quais se revelaram inadequados. Aprofundando a pesquisa sobre o assunto, foi possível encontrar uma solução; o tratamento *deshrinking*. Este tratamento permitiu o desenrolar dos microfilmes, fazendo com que fosse possível a sua captura digital e recuperação da imagem, objetivo principal. Além disso ao contrário do referido no protocolo da literatura, foi possível melhorar a eficácia da técnica tornando o seu efeito de planificação definitivo, explorando técnicas de planificação e secagem controlada, como o uso de molas e pesos, preservando não só a imagem do microfilme que era o objetivo principal, mas também o objeto material em si.

No entanto, a(s) causa(s) da deterioração mais significativas da coleção não foram determinadas até à data com a investigação descrita, sendo ainda um assunto com potencial de desenvolvimento. Foram assim especulados alguns motivos para esta deterioração: estando relacionados com a falta da camada anti-curvatura; devido a tratamentos de limpeza anteriores (desconhecidos); devido ao acondicionamento da coleção, em que se verifica que quanto mais vazias estão as gavetas, maior a concentração de microfilmes enrolados.

ALMEIDA, P., LANNES, S., CALARGE, F., FARIAS, T., SANTANA, J., *FTIR Characterization of Gelatin from Chicken Feet*, Journal of Chemistry and Chemical Engineering, Volume 6, Edition 11, David Publishing Company, 1029-1032, (2012).

APPELBAUM, B., *Conservation Treatment Methodology*, Butterworth-Heinemann/Elsevier, Oxford, (2007).

BAHY, G., EL-SAYED, M., MAHMOUD, A., GWEILY, N.; *Preparation and Characterization of Poly Vinyl Alcohol /Gelatin Blends*, Journal of Applied Sciences Research, 8(7): 3544-3551, (2012).

BENNETT, K. L.; JOHNSON, J. S., *Identification of film-base photographic material*, Conserve O Gram 14/9, National Park Service, Museum Management Program, (1999).

[Disponível em: <http://www.nps.gov/museum/publications/conserveogram/14-09.pdf>]

BIRSHTEIN, V., TUL'CHINSKII, V., *A study of gelatin by IR spectroscopy*, Chemistry of Natural Compounds, Volume 18, Issue 6, 697-700, (1982)

BOCHEK, A.M., KALYUZHNYA, L.M., *Interaction of water with Cellulose and Cellulose Acetates as Influenced by Hydrogen Bond System and Hydrophilic-Hydrophobic Balance of the Macromolecules*, Institute of Macromolecular Compounds, Russian Journal of Applied Chemistry, Vol 75, No 7, 989 – 993 (2002).

BRANDRUP, J., IMMERGUT, E.H., *Polymer Handbook*, Wiley-Interscience publication, John WILEY & Sons, Inc., (1999).

CASANOVA, M.C., *Projecto DigiT FUP. Digitalização e Tratamento da Filmoteca Ultramarina Portuguesa*, Relatório Semestral - Trab. policopiado, Instituto de Investigação Científica Tropical, (2014).

CILIBERTO, E., GEMMELLARO, P., IANNUSO, V., LA DELFA, S., URSO, R. G., VISCUSO, E., *Characterization and weathering of motion-picture films with support of cellulose nitrate, cellulose acetate and polyester*, Procedia Chemistry 8, 175 – 184, (2013).

CUDELL, A., VEIGA, R., OOSTEN T.V., LAGANÀ A., *Strategies for the Conservation of Cellulose Acetate Artworks – A Case study of two plastic books*, Modern Materials and Contemporary Art, ICOM-CC Lisbon 2011, Preprints 16, triennial, Critério – Produção, Gráfica, Lda. Lisbon, 1-8 (2011).

CHANDA, M., *Advanced Polymer Chemistry: A Problem Solving Guide*, Indian Institute of Science Bangalore, Marcel Dekker, Inc., New York, (2000).

EATON, G. T., BARD, C. C., LEE, W. E., *Conservation of Photographs*, Library of Congress Catalog no. F-40, Eastman Kodak Company, Rochester (1985).

EDGE, M., ALLEN, N.S., JEWITT, APPLEYARD J.H., HORIE, C.V.; *The deterioration characteristics of archival cellulose triacetate base cinematograph film*, Polymer Degradation and Stability 25: 345-62 (1988).

FISCHER, M., *A Short Guide to Film-Base Photographic Materials: Identification, Care, and Duplication*, Preservation Leaflets, Photographs (5.1). Northeast Document Conservation Center, Andover, (2008).

[Disponível em: <http://www.nedcc.org/free-resources/preservation-leaflets/5.-photographs/5.1-a-short-guideto-film-base-photographic-materials-identification,-care,-and-duplication>]

FISCHER, M.C, ROBB, A., *Guidelines for Care & Identification of Film-Base Photographic Materials*, in *Issues in the Conservation of Photographs*, ed. Norris, D.H., Gutierrez, J. J., The Getty Institute, Los Angeles, 398-401, (2010),

[Disponível em: <http://cool.conservation-us.org/byauth/fischer/fischer1.html>]

GASPARD, S., OUJJA, M., REBOLLAR, M., ABRUSCI, C., CATALINA, F., CASTILLEJO, M., *Characterization of Cinematographic Films by Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, em *Lasers in the Conservation of Artworks*, ed. J. Nimmrichter, W. Kautek e M. Schreiner, Springer Berlin Heidelberg, Berlim, 421-428, (2007).

GERNSHEIM, H., *The Origins of Photography*, Thames and Hudson, (1982).

GLAFKIDÉS, P., *Chimie et Physique Photographiques*, Toque 2, 5e éd. augmentée et mise à jour, Éditions de l'Usine Nouvelle, Paris (1987).

GUO, Y., WU, P., *Investigation of the hydrogen-bond structure of Cellulose diacetate by two-dimensional infrared correlation spectroscopy*, *Carbohydrate Polymers* 74, 509-513, Elsevier Ltd, (2008).

HENDRICKS, K.B., *Care of Black-and-White Photographic Glass Plate Negatives*, Canadian Conservation Institute, CCI Notes 16/2, Canada, (2007).
[Disponível em: http://www.cciicc.gc.ca/publications/notes/16-2_e.pdf]

HENDRICKS, K.B., *Care of Black-and-White Photographic Negative on Film*, Canadian Conservation Institute, CCI Notes 16/3, Canada, (2007).
[Disponível em: <http://www.cci-icc.gc.ca/resources-ressources/ccinotesicc/16-3-eng.aspx>]

HORVARTH, D. G., *The Acetate Negative Survey*, Final Report, University of Louisville, Louisville (1987).

JAMISON, J., *A Survey of Photographic negative collections from 1925-1950: some results and observations*, *Topics in Photographic Preservation*, 10, (2004).
[Disponível em: <https://www.ischool.utexas.edu/~cochine/pdfs/j-jamison-04-survey.pdf>]

JOHANSEN, K.B., *Effect of Washing of Cellulose Triacetate Films with Different Degrees of Degradation*, Master Thesis, The Royal Danish Academy of Fine Arts, School of Conservation, (2004).

KAMIDE, K., *Cellulose and Cellulose Derivates, Molecular Characterization and its Applications*, Polymer Science Library, Elsevier Science; 1 Edition, (2005).

KLEMM, D., PHILIPP, B., HEINZE, T., HEINZE, U., WAGENKNECHT, W.; *Comprehensive Cellulose Chemistry: Fundamentals and analytical methods*, Wiley-VCH. 1, (1998).

KLEMM, D., SCHMAUDER, H-P., HEINZE T., *Cellulose, Polysaccharides, Biopolymers Online*, Wiley Online Library, (2005).

LAVÉDRINE, B., *A Guide to the Preventive Conservation of Photograph Collections*, Los Angeles, Getty Publications, (2003).

LI, L., FREY, M., *Preparation and characterization of cellulose nitrate –acetate mixed ester fibers*, *Polymer*, Elsevier, 3774-3783, (2010).

MOSCIARO, C., *Diagnóstico de Conservação em Coleções Fotográficas – Caderno Técnico nº6*, Fundação Nacional de Artes (FUNARTE), Rio de Janeiro, (2010).
[Disponível em: <http://www.funarte.gov.br/preservacaofotografica/cadernos-tecnicos>]

MORRISON, R., BOYD, R., *Química Orgânica*, 13ª ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, (1996).

MUNSON, D., *The Pellicular Burlesque*, *Topics in Photographic Preservation* 7, American Institute for Conservation, Photographic Material Group, Washington DC, (1997).

NICOLET, T., *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Thermo Nicolet Corporation, U.S.A, (2001).

NORRIS, D.H., *Air-drying of water-soaked photographic materials: observations and recommendations*, ICOM committee for conservation, 11th triennial meeting in Edinburgh, Scotland, 1-6 September 1996: Preprints, James & James (Science Publishers) Ltd, 601-608, (1996).

OBLSCHLIGER, H., RIESTER O., MILLER H., RECKZIEGEL E., *Antihalation and Filter Dyes for Photographic Materials*, Agfa-Gevaert Aktiengesellschaft, Assignee Patent 3,471,293, Print.7 Oct. (1969).

OSTERMAN, M., ROMER, G., *The Focal Encyclopedia of Photography: History and Evolution of Photography*; Focal Press; 4 edition, 23-36, (2007).

O'CONNOR, D., *Appendix M, Management of Cellulose Nitrate and Cellulose Ester Film*, NPS Museum Handbook, Part I: Museum Collections National Park Service, Department of the Interior, Washington D.C. USA (1999).

[Disponível em: <http://www.nps.gov/museum/publications/MHI/mushbkl.html>]

PERRON, J., *The use of FTIR in the study of Photographic Materials*, in *Topic in Photographic Preservation*, Volume 3, 112-119, American Institute for Conservation Photographic Materials Group, (1989).

PAVÃO, L., *Conservação de Coleções de Fotografia*, Dinalivro, Lisboa (1997).

REILLY, J., *Care and Identification of 19th-Century Photographic Prints*, Rochester, New York, Eastman Kodak Company, Publicação G-2S, (1986).

READ, P., MEYER, M-P., *Restoration of Motion Picture Film*; Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology; London, página 252, (2000).

REILLY, J.M., © IPI *Storage Guide for Acetate Film*, Rochester, NY :Image Permanence Institute, Rochester Institute of Technology, (1993).

SAMIOS, E., DART, R. K., DAWKINS, J. V., *Preparation, Characterization and Biodegradation Studies on Cellulose Acetates with Varying Degrees of Substitution*, *Polymer*, 38, (12), 3045-3054, (1997).

SCHARF, M., ULRICH M., *Photographic Materials with Antihalation Mean Based upon Silver Halide Emulsions*, VEB Filmfabrik Wolfen, Assignee Patent 4,312,941, Print, 26 Jan (1982).

SELWITZ, C., *Cellulose Nitrate in Conservation*, *Research in Conservation*, The Getty Conservation Institute, (1988).

SHASHOUA, Y., *Conservation of Plastics - Materials Science, Degradation and Preservation*, Butterworth-Heinemann, Oxford (2008).

SILVA, J., *Conservação de Negativos em Triacetato de Celulose*, Dissertação de Mestrado de Conservação e Restauro – Área de Fotografia, UNL-FCT, (2009).

SKORNYAKOV, I. V., KOMAR, V. P., *IR Spectra and the Structure of Plasticized Cellulose Acetate Films*, *Journal of Applied Spectroscopy*, 65, (6), 869-876 (1998).

SOUSA, M., *Roteiro e Descrição sumária dos documentos que existem, em microfilmes, na filmoteca do centro de estudos de história e cartografia antiga*, Instituto de Investigação Científica Tropical, Centro de Estudos de História e Cartografia Antiga, Boletim da Filmoteca Ultramarina Portuguesa Nº47, Lisboa (1986).

VALVERDE, M., *Photographic Negatives: Nature and Evolution of Processes*, The Mellon Advanced Residency Program in Photographic Conservation, Rochester, (2004).

WILLIAMS, R.S., *The Diphenylamine Spot Test for Cellulose Nitrate in Museum Objects*, Canadian Conservation Institute, CCI Notes 17/2, Canada, (2004).

[Disponível em: <http://www.cci-icc.gc.ca/resources-ressources/ccinotesicc/17-2-eng.aspx>]

WHITMAN, K.; OSTERMAN, M.; CHEN, J.J.; *The History and Conservation of Glass Supported Photographs*; Advanced Residency Program for Photograph Conservation George Eastman House International Museum of Photography and Film & Image Permanence Institute, Rochester Institute of Technology; August 27, (2007).

WOODS, C., *The treatment of cellulose diacetate negatives*, *Conservation forum*, *Journal of the Society of Archivists*, Volume 13, number 1, December (1991).

© IPI IMAGE PERMANENCE INSTITUTE, *User's Guide for AD STRIPS Film Base Deterioration Monitors*, Image Permanence Institute, (2001).

Anexo I – Descrição, armazenamento e acondicionamento da coleção FUP



Figura I.1 - Microfilme da marca Perutz da coleção FUP (5 fotogramas).



Figura I. 2 - Imagem exemplificativa da documentação microfilmada seguida ao primeiro fotograma da coleção FUP.

Figura I. 3 - Imagem exemplificativa do primeiro fotograma de cada tira da coleção FUP, contendo informação sobre o arquivo e o teor da documentação microfilmada.



Figura I. 4 - Microfilme exemplificativo com uma bolsa de acondicionamento, presente em toda a coleção FUP.

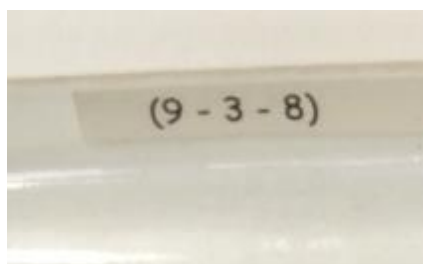


Figura I.4 a - Pormenor da identificação e localização dos microfilmes - módulo, gaveta e secção de acondicionamento.

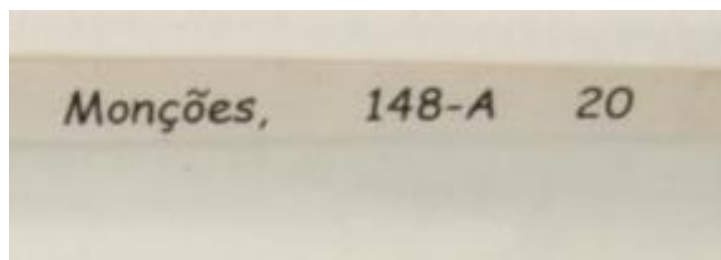


Figura I.4 b - Pormenor da identificação da temática com a respetiva cota.



Figura I. 5 - Armários de armazenamento da coleção FUP no depósito do AHU.



Figura I. 6 - Módulo de armazenamento dos negativos da coleção, dividida em 12 secções.



Figura I. 7 - Exemplo de um módulo dividido em 3 gavetas.

Figura I. 8 - Microfilmes da marca Perutz de diferentes modelos com a numeração 27 (em cima) e 23 (em baixo).



Figura I. 9 - Conjunto de microfilmes de uma secção, com diferentes encurvamentos.

Figura I. 10 - Vista de cima de uma gaveta, com o acondicionamento dos microfilmes Kodak, sem encurvamento.

Anexo II – Microscopia ótica (MO)

Equipamento

Microscópio Zeiss Axioplan 2 Imaging com câmara digital de alta resolução (Nikon DXM 1200F).

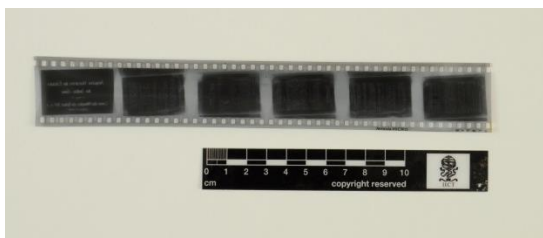


Figura II. 1 - Microfilme da coleção FUP da marca Ferrania (negativo de cota 02-02-05_65) (esq.).



Figura II. 2 - Microfilme da coleção FUP da marca Kodak (negativo de cota 19-02-03_52) (dir.).



Figura II. 3 - Rolo da coleção FUP da marca comercial Agfa Film (esq.).



Figura II. 4 - Rolo da coleção FUP da marca Agfa Gevaert (dir.).

Tabela II. 1 - Imagens estratigráficas da aresta de corte de fabrico, com a visualização do seu padrão dos filmes selecionados para MO.

Padrão na aresta de corte do fabricante

Imagens estratigráficas capturadas por microscópio ótico em campo escuro, com ampliação de 10x (200µm).



Perutz

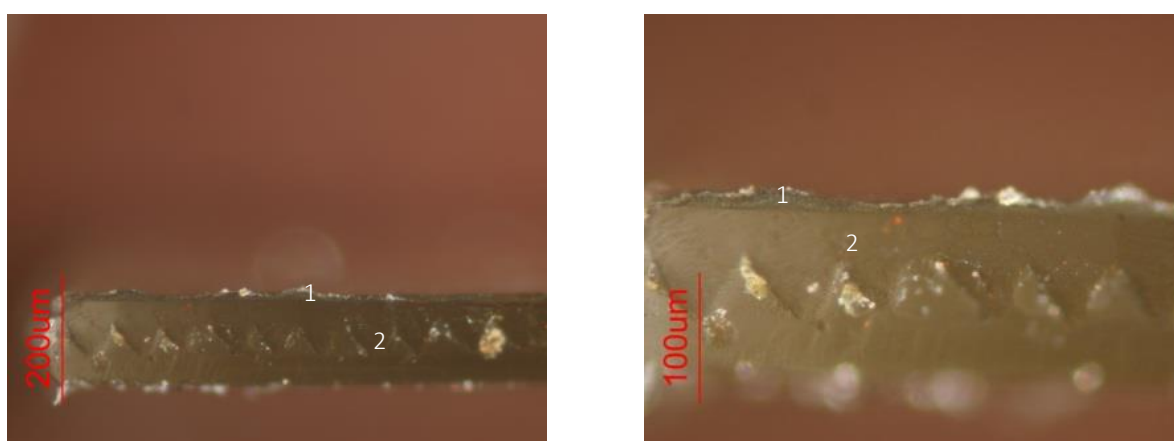
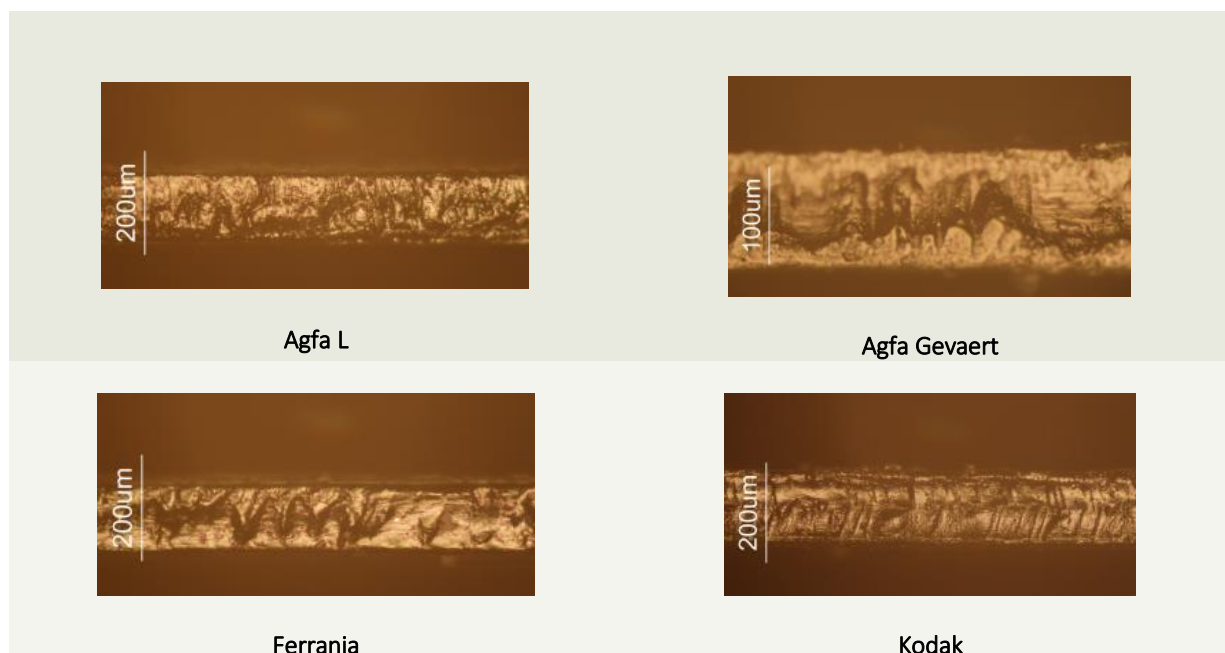


Figura II. 5 - Imagem estratigráfica, do negativo Perutz recolhida por microscópio ótico capturadas com luz polarizada, à direita com ampliação de 10x (200µm) e à esquerda 20x (100 µm) (1 – emulsão; 2 – suporte).

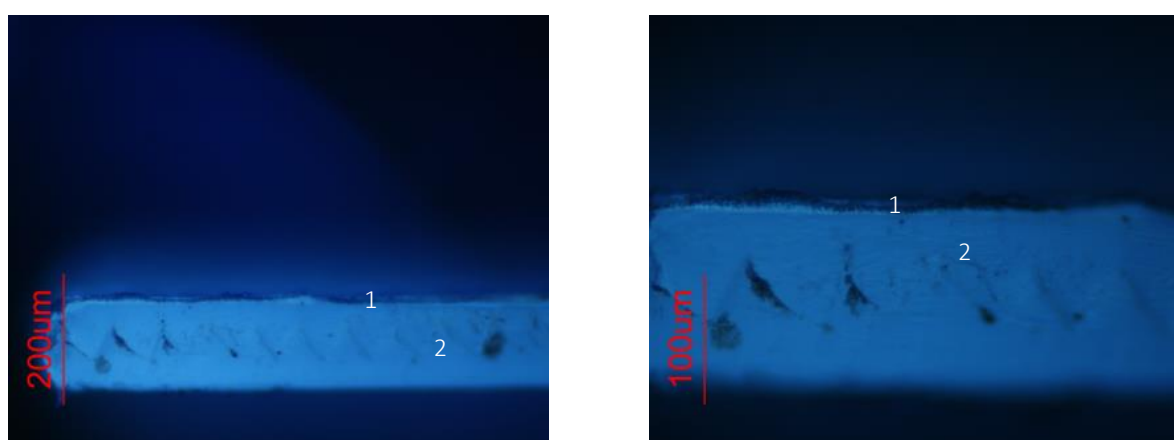


Figura II. 6 - Imagem estratigráfica, do negativo Perutz, capturadas por microscópio ótico com luz ultravioleta - Filter set 2, à direita com ampliação de 10x (200µm) e à esquerda 20x (100 µm) (1 – emulsão; 2 – suporte).

Anexo III - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

(μ -FTIR)

Aparelho: Espectrômetro μ -FTIR Nicolet Nexus Continuum Spectratech

Condições de aquisição: Os espectros de infravermelho foram adquiridos com recurso a um espectrômetro de infravermelho Nicolet Nexus acoplado a um microscópio Continuum com um detetor MCT-A. Os espectros recolhidos no modo de transmitância com uma resolução de 8 cm^{-1} , 128 varrimentos e áreas de $50\text{-}100\text{ }\mu\text{m}$ com recurso a célula de diamante de compressão, Thermo. Analisou-se os espectros pelo programa de software OMNIC, registados entre $4000\text{ a }650\text{ cm}^{-1}$.

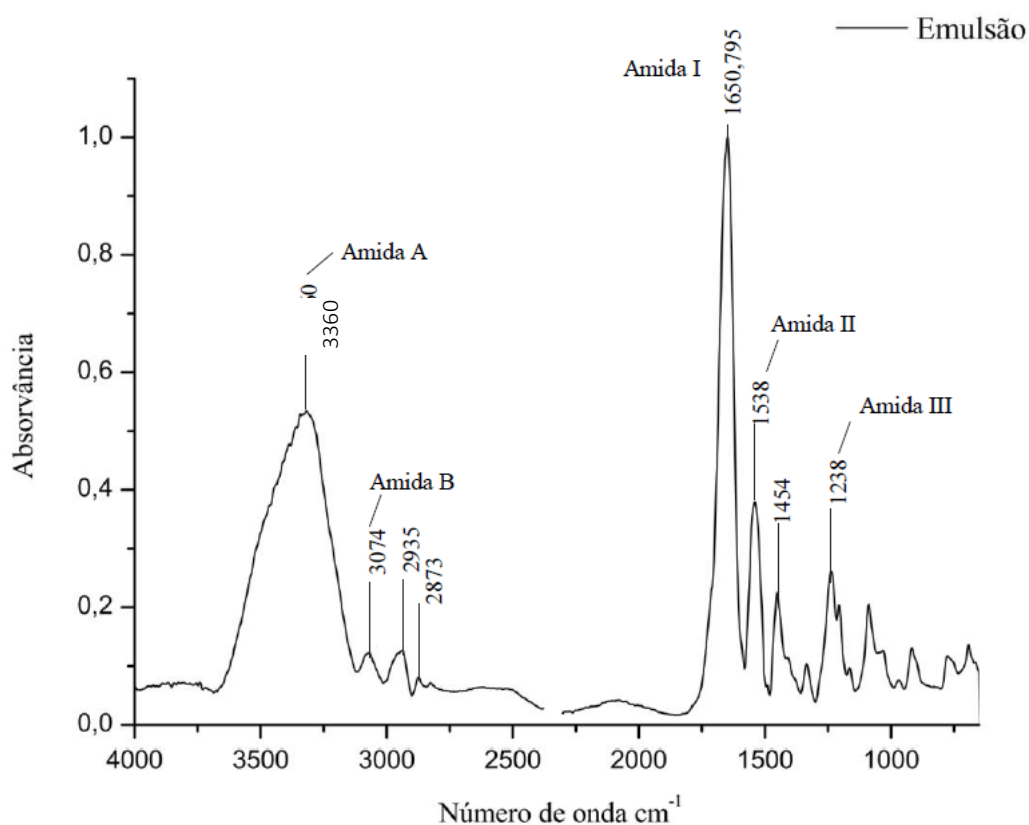


Figura III. 1 - Espectro de μ -FTIR da camada de emulsão de uma amostra do microfilme de encurvamento 3

(10-01-06_80).

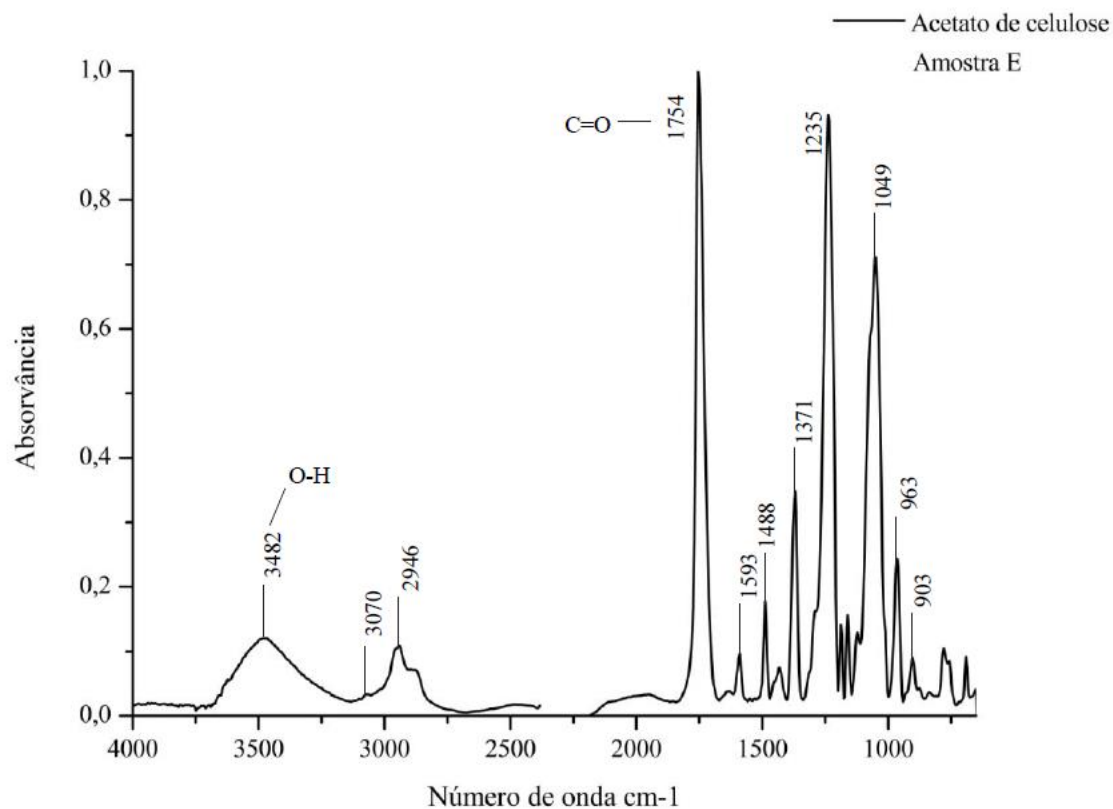


Figura III. 2 - Espectro de μ -FTIR da camada do suporte da amostra E do microfilme de encurvamento 3 (10-01-06_80).

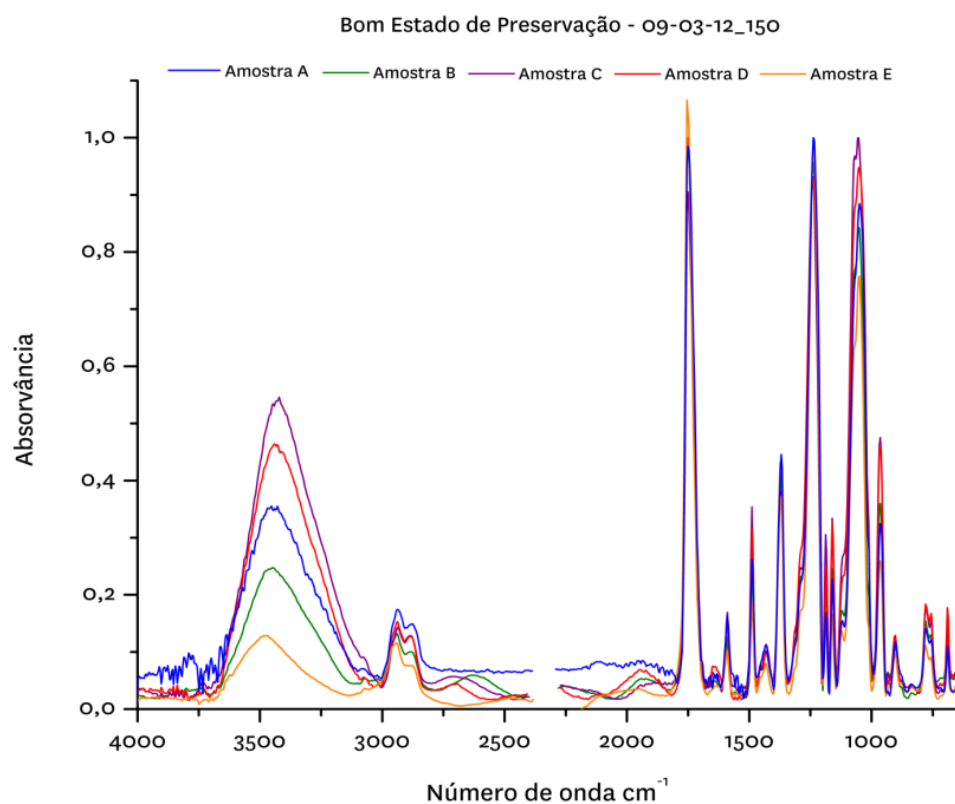


Figura III. 3 - Espectro de μ -FTIR de amostras recolhidas do suporte do microfilme em Bom estado de preservação (09-03-12_150).

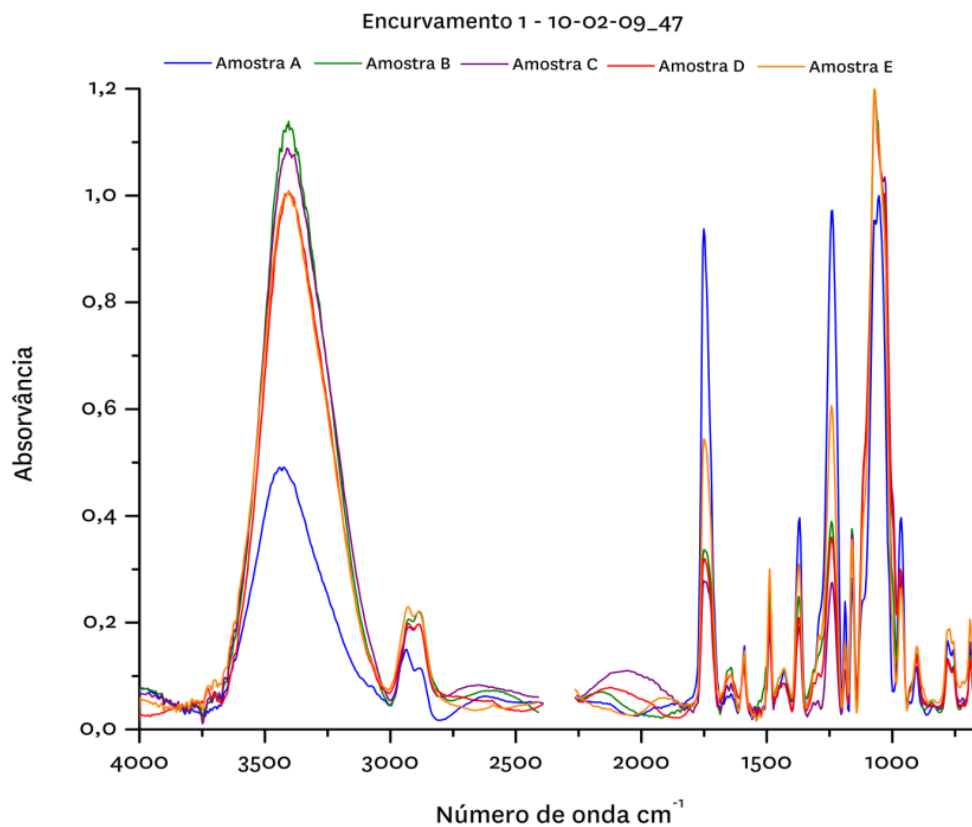


Figura III. 4 - Espectro de μ -FTIR das amostras (A,B,C,D e E) recolhidas do suporte, do microfilme com o grau de encurvamento 1 (10-02-09_47).

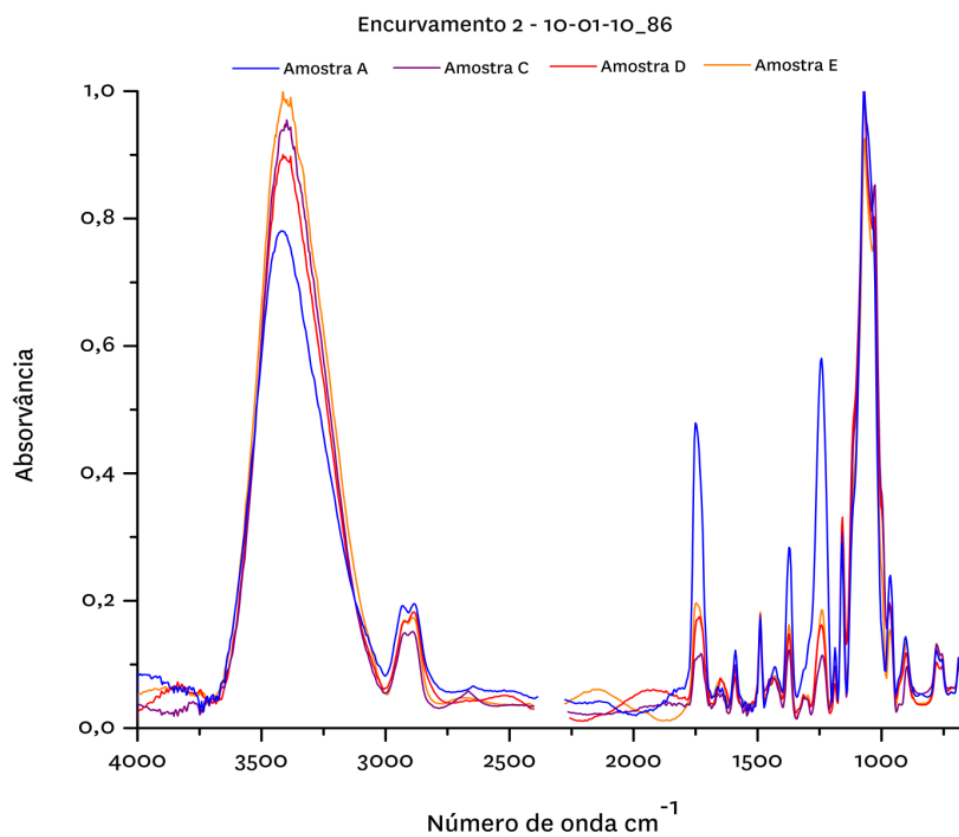


Figura III. 5 - Espectro de μ -FTIR das amostras (A,B,C,D e E) recolhidas do suporte, do microfilme com um grau de encurvamento 2 (10-01-10_86).

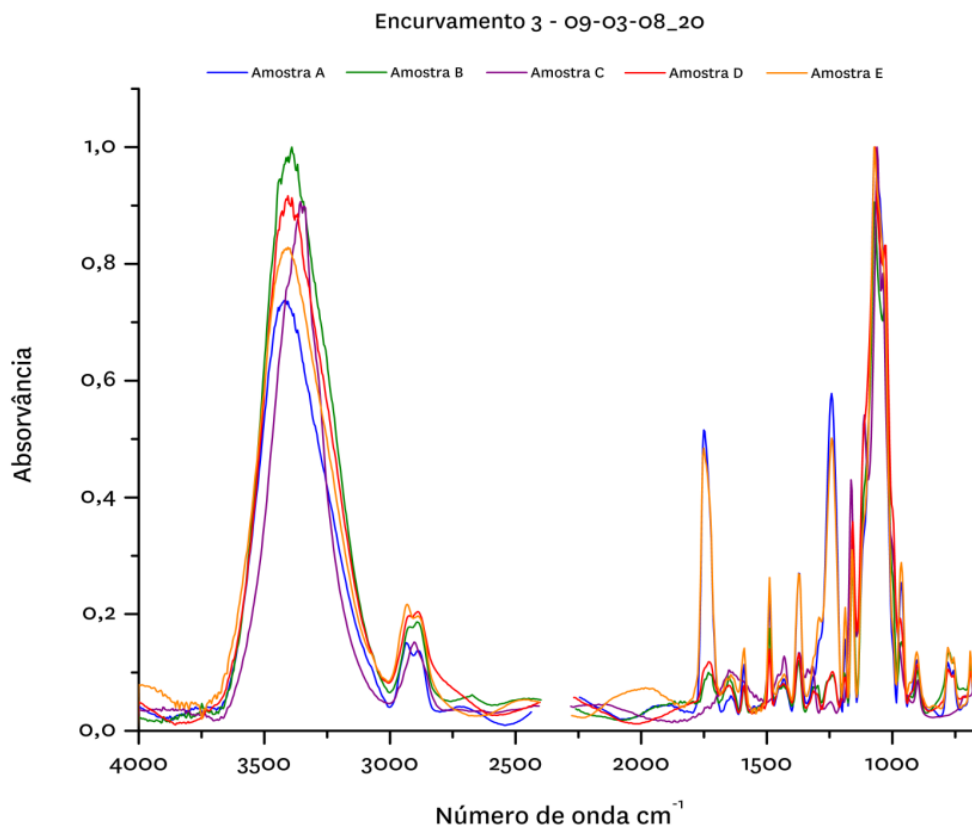


Figura III. 6 - Espectro de μ -FTIR das amostras (A,B,C,D e E) recolhidas do suporte, do microfilme com o grau de encurvamento 3 (09-03-08_20).

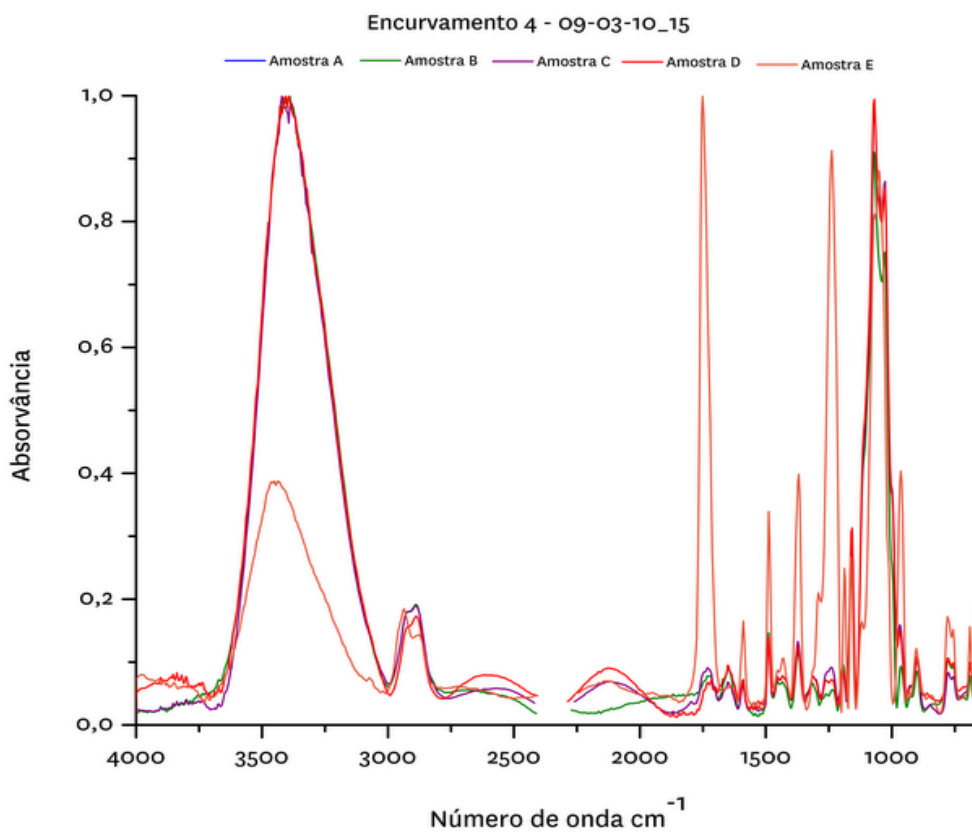


Figura III. 7 - Espectro de μ -FTIR das amostras (A,B,C,D e E) recolhidas do suporte, do microfilme com o grau de encurvamento 5 (10-01-01_151).

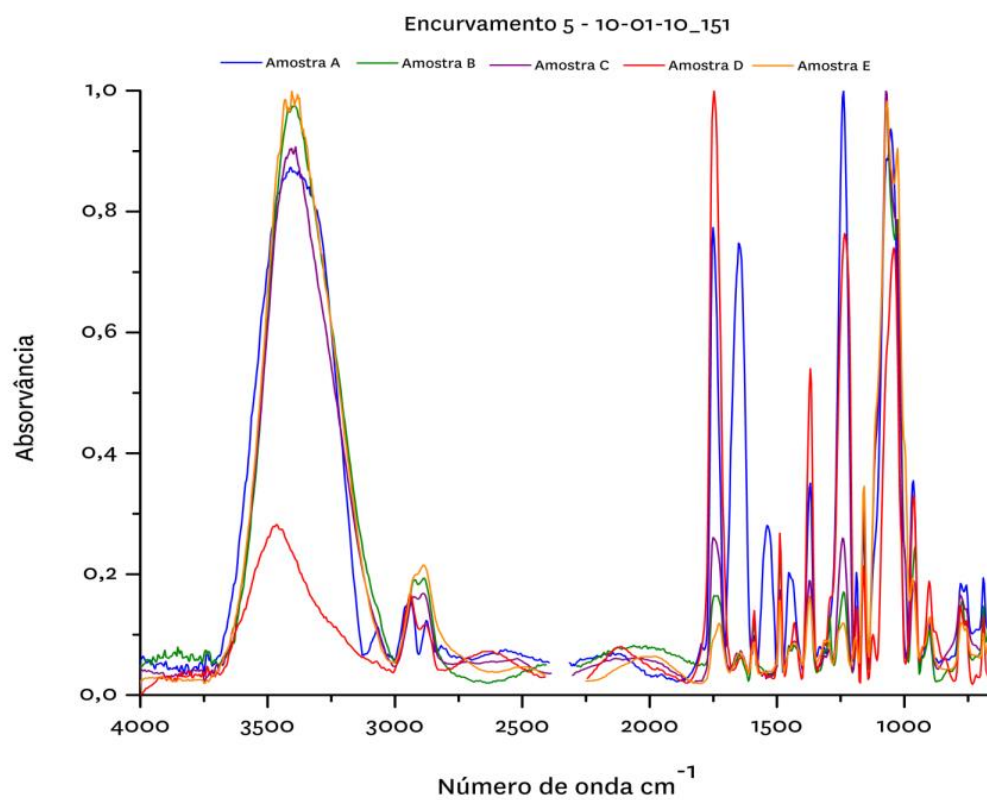


Figura III. 8 - Espectro de μ -FTIR das amostras (A,B,C,D e E) recolhidas do suporte, do microfilme com o grau de encurvamento 4 (09-03-10_13).

Anexo IV – Cálculo do Grau de substituição

O GS foi calculado a partir da curva de calibração de *Samios et al*, $y = -3,78x + 11,891$, em que y é a Intensidade/altura da banda OH/Área da banda C=O e x o grau de substituição. A banda OH foi determinada a 3600 e a área do C=O entre 1600 e 1900 cm^{-1} . Valores determinados com o auxílio do software Origin 8.0 do qual se aplicou a curva gaussiana aos espectros de μ -FTIR.

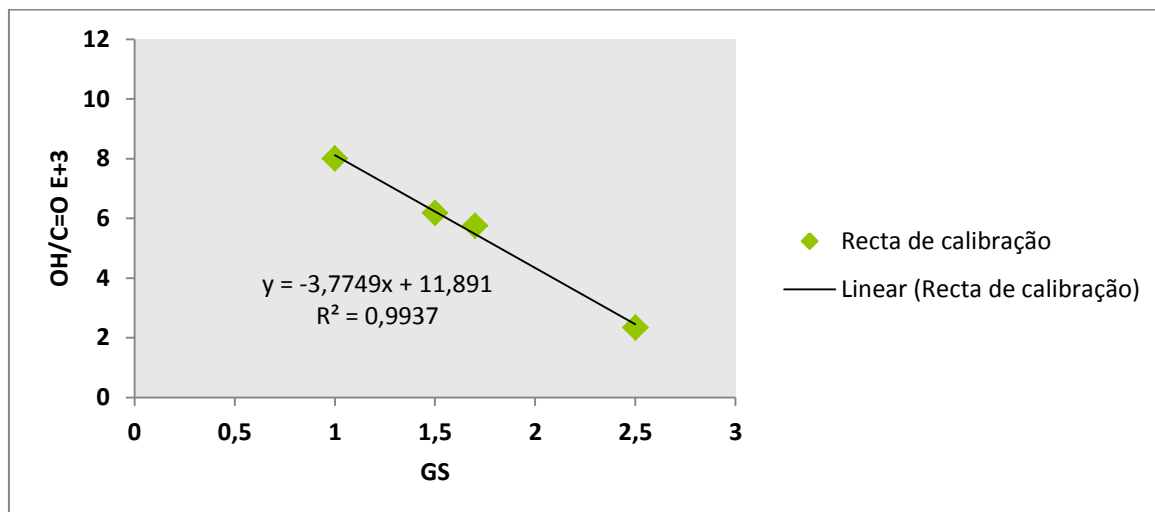


Gráfico IV. 1 - Gráfico de OH/C=O vs. GS.

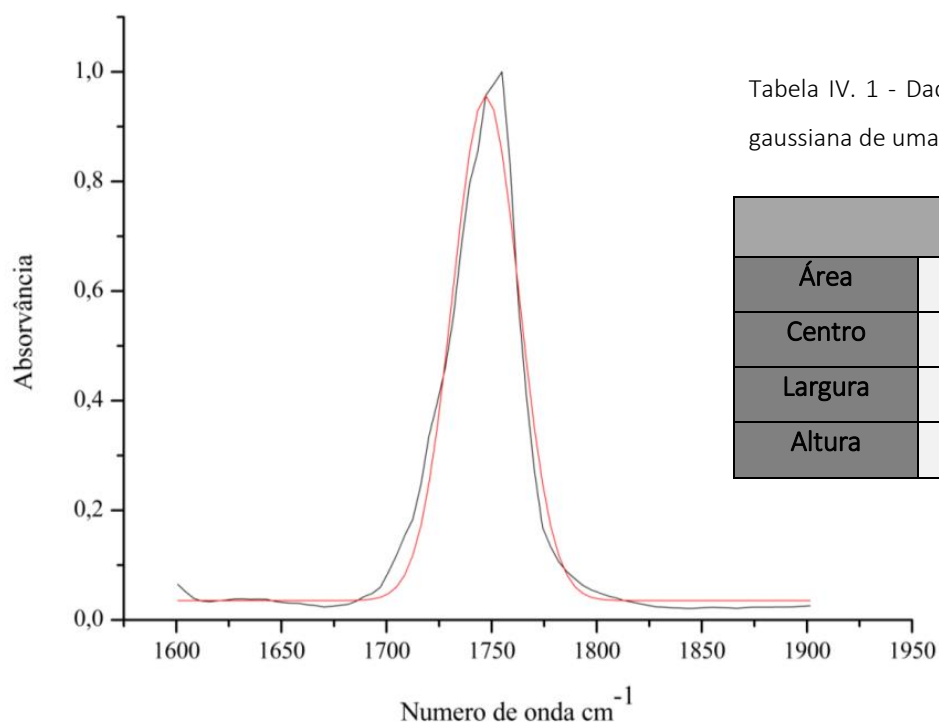


Tabela IV. 1 - Dados do cálculo do C=O da curva gaussiana de uma amostra recolhida do suporte.

| Picos | |
|---------|------|
| Área | 36,5 |
| Centro | 1747 |
| Largura | 31,6 |
| Altura | 0.92 |

Gráfico IV. 2 - Exemplo de uma curva gaussiana, ajustada ao pico C=O, para determinação da sua área e aplicação da fórmula/curva de calibração de Samios et al. para determinar o GS.

Anexo V – Descrição das deteriorações dos microfilmes Perutz

Suporte

A nível do suporte, verificamos um amarelecimento ligeiro em todo o negativo; bolhas de pequenas dimensões de intensidade ligeira, distribuídos pela superfície do negativo; encurvamento e enrolamento acentuado (+/- 180°); suporte quebradiço e frágil; rigidez acentuada; ligeira deformação nas extremidades. Observa-se ainda a presença de cristais de cor branca na base do negativo como na face da emulsão, particularmente nas extremidades.

Emulsão

A nível da camada portadora da imagem verificamos bolhas de dimensões variadas em toda a extensão do microfilme; canais e emulsão separada do suporte em algumas áreas e em casos mais grave lacunas pontuais de pequenas dimensões nas zonas onde apresenta bolhas que se estendem a uma perda da emulsão.

Outra alteração visual a nível do suporte são pequenos pontos de cor azul, os quais são apenas visíveis nos negativos Perutz 27 NOM FLAM.

Outros fenómenos de deteriorações

Em algumas embalagens de acondicionamento dos negativos, verificou-se alguma sujidade que aderiu à embalagem de acondicionamento que por sua vez se transferiu tanto para o suporte como à emulsão. Esta sujidade apresenta uma cor vermelha-acastanhada, característico de processos de corrosão do ferro – ferrugem, possivelmente originária do material constituinte da gaveta.

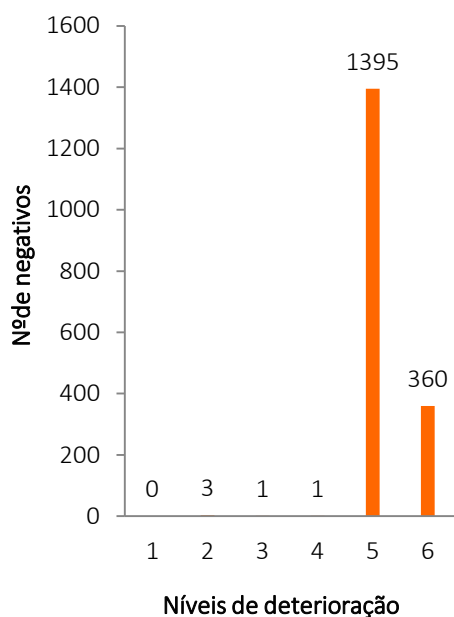


Gráfico V. 1 - Quantificação dos microfilmes enquadrados nos diferentes estágios de deterioração do AC.

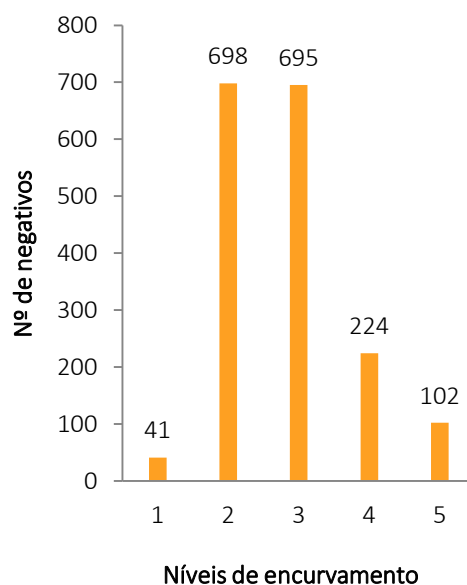


Gráfico V. 2 - Quantificação dos microfilmes dos diferentes níveis de encurvamento.

Anexo VI - Descrição fotográfica das deteriorações dos microfilmes Perutz

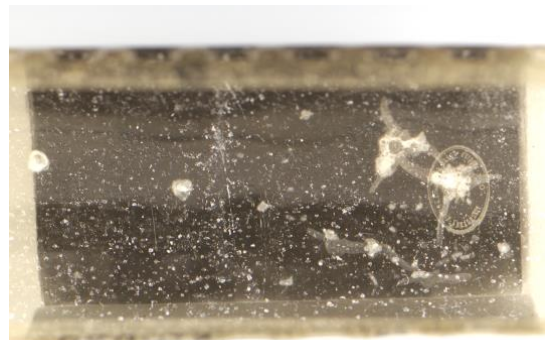


Figura VI. 1 - Bolhas no lado do suporte e à esq. no lado da emulsão

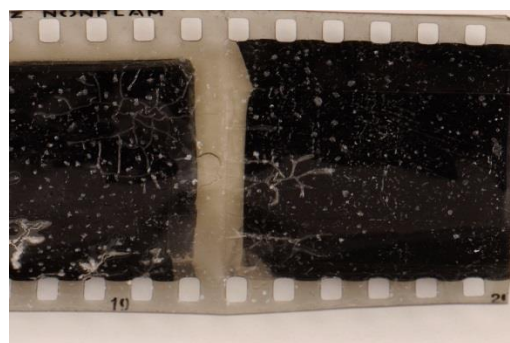
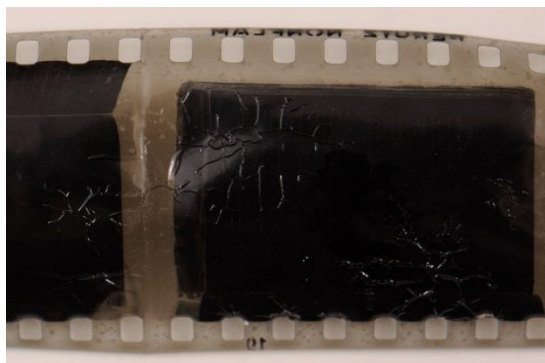


Figura VI. 2 - Formação de canais, no lado do suporte à esq. e no lado da emulsão à dir..

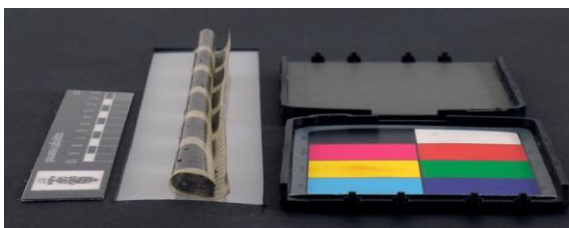
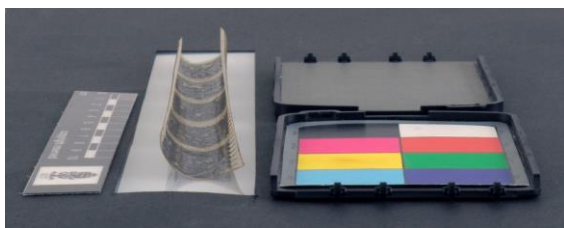


Figura VI. 3 - Encurvamento dos negativos, com o grau de encurvamento 4 à esq. e com grau de encurvamento 5 à dir..



Figura VI. 4 - Deformação ao longo dos microfilmes ao longo do negativo (esq.).

Figura VI. 5 - Deformação apenas nas extremidades do negativo (dir.).



Figura VI. 6 - Separação da emulsão do suporte (esq.).



Figura VI. 7 - Emulsão levantada do suporte (dir.).



Figura VI. 8 - Destacamento da emulsão – lacunas.

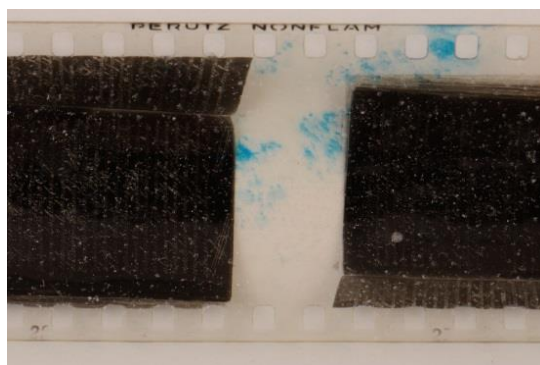


Figura VI. 9 - Manchas azuis provenientes da camada anti-halo.

Anexo VII – Medição da acidez com as A-D STRIPS®

Tabela VII. 1 - Tabela de avaliação do teor de acidez quantificado pelas AD-STRIPS, com as condições de preservação da película e as suas respectivas recomendações.

| A-D Strips Nível | Condições da película | Recomendações |
|---------------------|--|--|
| 0 | Bom – sem vestígio de ácido | Depósito ou depósito frio |
| 1 | Razoável a bom – início da deterioração | Depósito frio, com monitorização |
| 1.5 | Rápida deterioração - ponto autocatalítico | Depósito frio ou congelamento |
| 2 | Mau – estado ativo de deterioração | Congelamento, reprodução digital se possível |
| 3 | Crítico - Encolhimento e deformação | Congelamento imediato, reprodução digital |



Figura VII. 1 - Medição da acidez com as A-D STRIPS® aos microfilmes de encurvamento 3, 4 e 5.

Anexo VIII – Medição da acidez com potenciómetro

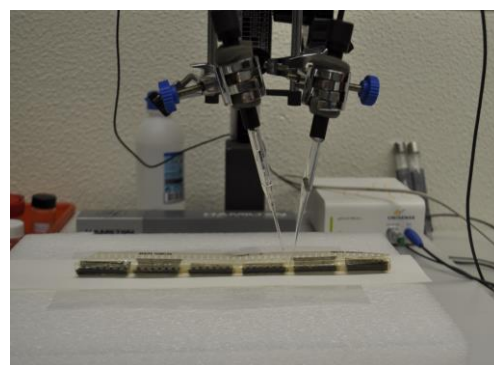
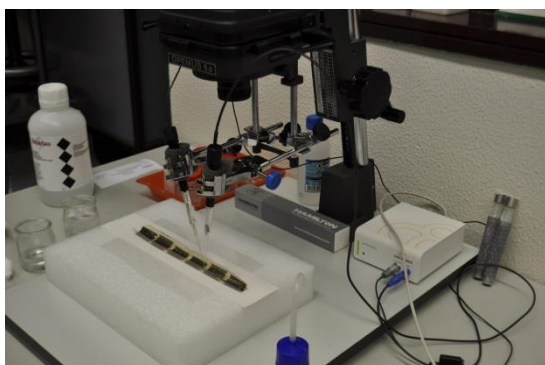


Figura VIII. 1 - Medição de potenciometria com o microeléctrodo.

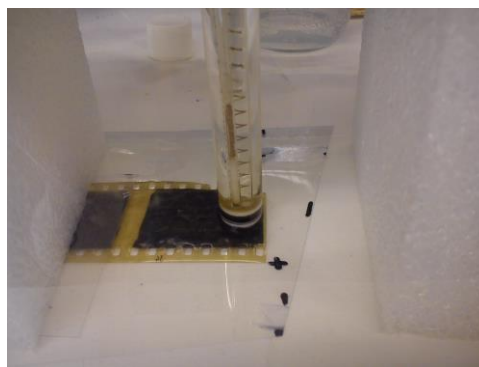
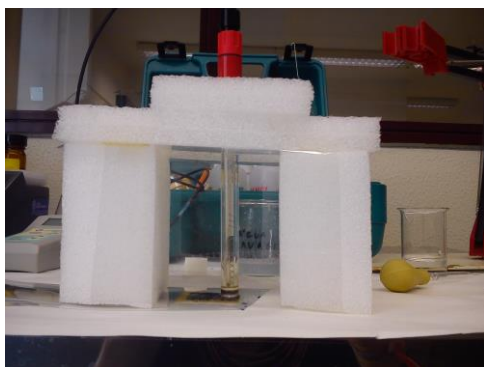


Figura VIII. 2 - Medição de potenciometria com o eletrodo de contacto.

Tabela VIII. 1 - Resultados das medições da acidez dos microfilmes, com o eletrodo de contacto de superfície plana.

| Medições de pH | | | | | | |
|--|---------------|-------|------|------|-------|---------------|
| Elétrodo de contacto de superfície plana | | | | | | |
| Encurvamento | Medições | Ponto | | | Média | Desvio Padrão |
| | | 1 | 2 | 3 | | |
| B.E.P (09-03-12_150) | A | 3,40 | - | - | | |
| | Média | 3,40 | - | - | | |
| 1 (10-02-09_47) | A | 2,06 | 2,32 | 2,41 | 2,7 | 0,1 |
| | B | 3,27 | 3,32 | 3,83 | 3,5 | 0,2 |
| | C | 2,98 | 3,07 | 3,18 | 3,1 | 0,1 |
| | Média | 2,8 | 2,9 | 3,1 | | |
| | Desvio Padrão | 0,5 | 0,5 | 0,7 | | |
| 2 (10-01-10_86) | A | 2,51 | 2,09 | 1,89 | 2,2 | 0,2 |
| | B | 3,26 | 3,33 | 3,46 | 3,3 | 0,1 |
| | C | 3,04 | 3,27 | 3,51 | 3,3 | 0,2 |
| | Média | 3 | 2,9 | 3 | | |
| | Desvio Padrão | 0,3 | 0,6 | 0,6 | | |
| 3 (09-03-08_20) | A | 1,84 | 1,42 | 1,67 | 1,6 | 0,2 |
| | B | 1,98 | 2,39 | 2,82 | 2,4 | 0,3 |
| | C | 1,78 | 1,96 | 2,38 | 2 | 0,3 |
| | Média | 1,9 | 2 | 2,3 | | |
| | Desvio Padrão | 0,1 | 0,4 | 0,5 | | |
| 4 (09-03-10_15) | A | 1,70 | 1,97 | 2,20 | 2 | 0,2 |
| | B | 2,10 | 2,35 | 2,52 | 2,3 | 0,2 |
| | C | 1,64 | 1,87 | 1,84 | 1,8 | 0,1 |
| | Média | 1,8 | 2,06 | 2,19 | | |
| | Desvio Padrão | 0,2 | 0,2 | 0,3 | | |

Tabela VIII. 2 - Resultados das medições da acidez dos microfilmes, com o micro elétrico de contacto.

| Medições de pH | | |
|----------------------------|---------------------------|--------------------|
| Micro elétrico de contacto | | |
| Encurvamento | Ponto de medição por tira | Valores da medição |
| B.E.P. (09-03-12_150) | G | 4,52 |
| | H | 4,18 |
| | I | 4,2 |
| | Média | 4,3 |
| | Desvio Padrão | 0,2 |
| 1 (10-02-09_47) | G | 3,7 |
| | H | 3,51 |
| | I | 3,95 |
| | Média | 3,72 |
| | Desvio Padrão | 0,2 |
| 2 (10-01-10_86) | G | 3,72 |
| | H | 3,6 |
| | I | 3,74 |
| | Média | 3,68 |
| | Desvio Padrão | 0,1 |
| 3 (09-03-08_20) | G | 4,04 |
| | H | 2,56 |
| | I | 2,62 |
| | Média | 3,07 |
| | Desvio Padrão | 0,7 |
| 4 (09-03-10_15) | G | 2,79 |
| | H | 3,30 |
| | I | 2,9 |
| | Média | 3,03 |
| | Desvio Padrão | 0,2 |
| 5 (10-01-01_151) | G | 2,35 |
| | H | 2,21 |
| | I | 2,4 |
| | Média | 2,32 |
| | Desvio Padrão | 0,1 |

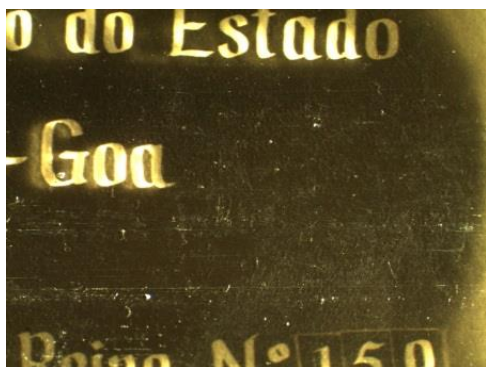


Figura VIII. 3 - Microfilme em B.E.P (09-03-12_150), visualizado por lupa binocular antes da medição do pH com o eletrodo de superfície plana (esq.).

Figura VIII. 4 - Mancha esbranquiçada, resultante depois da medição do pH com o eletrodo de superfície plana (dir.).

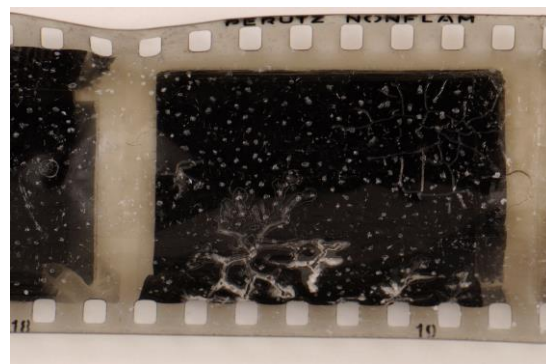


Figura VIII. 5 - Ondulação dos microfilmes provocadas pela medição do pH com o eletrodo de superfície plana.

Anexo IX – Stripping



Figura IX. 1 - Microfilme depois de submetido ao tratamento transferência de emulsão.

Anexo X – Solventes

Solventes do AC com diferentes graus de substituição:

- GS = 0,6 – 0,8: água.
- GS = 1.3 – 1.7: 2-metoxietanol, acetona.
- GS = 2 – 2,3: Ácido acético (glacial), acetona, anilina, álcool benzílico, clorofórmio/metanol (1/1), ciclohexanona, dietanolamina, dioxano, acetato de etilo/nitrobenzeno (1/1), etileno glicol éteres, ácido fórmico, glicol monoetil éter acetato, acetato de metilo, cloreto de metileno (4/1), nitrometano, fenóis, piridina, éter alifático, hidrocarbonetos, ácidos minerais fracos.
- GS = 3: Acetona/água (4/1), clorofórmio/álcool (1/1), clorofórmio, dioxano, acetato de etilo, etileno glicol éteres de acetato, carbonato de etileno, acetato de metilo, cloreto de metileno, THF, tricloroetano.

BRANDRUP, J., IMMERGUT, E.H., *Polymer Handbook*, Wiley-Interscience publication,
John WILEY & Sons, Inc., (1999)

Anexo XI – *Deshrinking* - Tratamento de teste

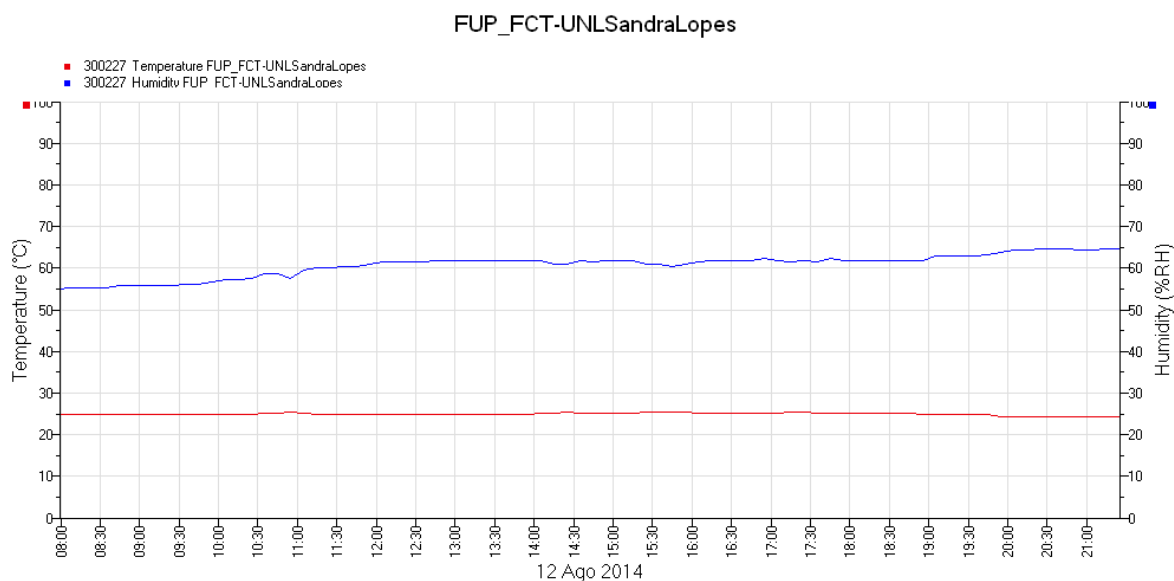


Gráfico XI. 1 - Gráfico de Temperatura e Humidade Relativa durante o tratamento *deshrinking* realizados nos microfilmes finais (encurvamento 4 (09-03-10_13) e encurvamento 5 (10-01-01_152)).

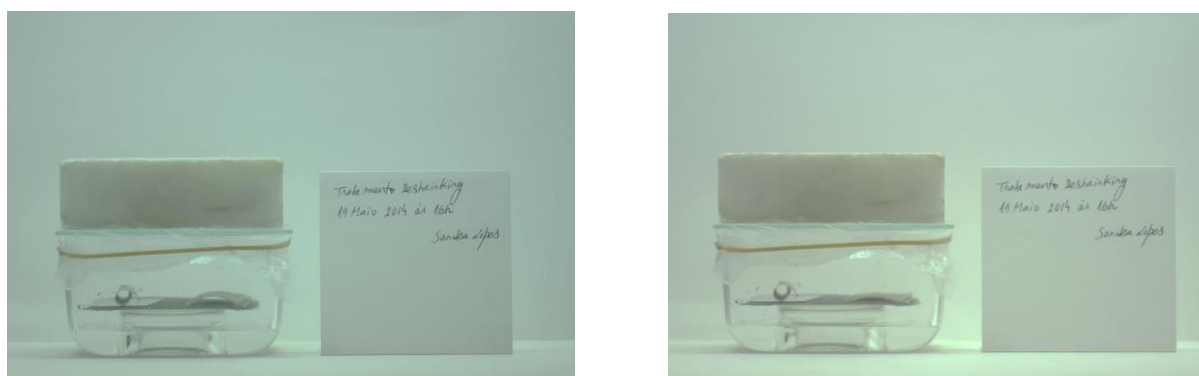


Figura XI. 1 - À direita início do tratamento *deshrinking* de teste, nos primeiros fotogramas de encurvamento 4 (09-03-10_13) (direita) e encurvamento 5 (09-03-11_51) (esquerda).

Figura XI. 2 - À esquerda tratamento *deshrinking* de teste ao fim de 45 minutos nos primeiros fotogramas dos microfilmes de encurvamento 4 (09-03-10_13) (direita) e encurvamento 5 (09-03-11_51) (esquerda).

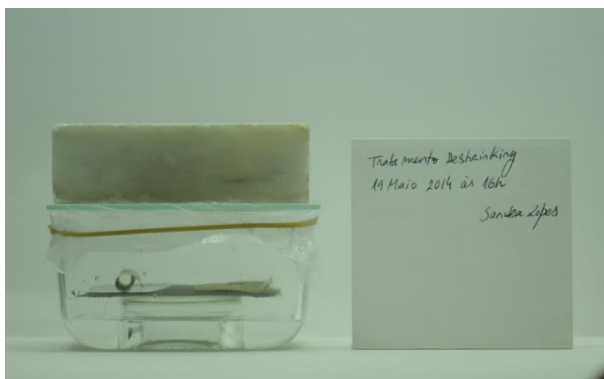


Figura XI. 3 - Enrolamento do fotograma de encurvamento 4 (09-03-10_13) no sentido inverso, comparativamente, ao início do tratamento.

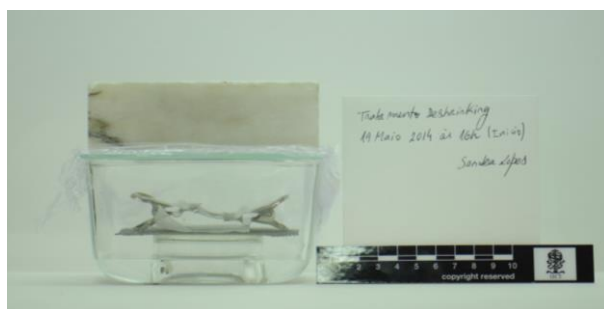


Figura XI. 4 - Planificação dos fotogramas com as molas de orelhas metálicas nos bordos perfurados dentro do recipiente.



Figura XI. 5 - Planificação com molas metálicas em tensão co o auxílio de camarões metálicos sobre espuma de polietileno.

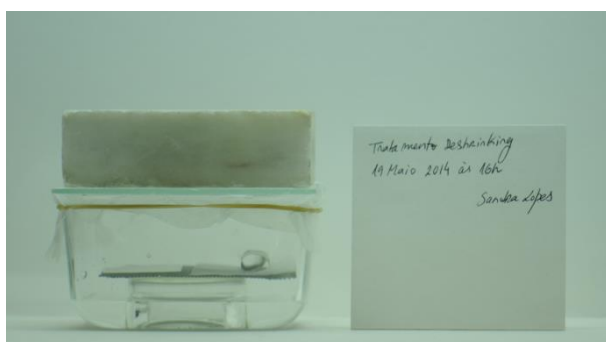


Figura XI. 6 - Fotograma de encurvamento 5, fim de 20 horas de tratamento na atmosfera de solventes (não desenrolou).

Lupa binocular

- Equipamento – Leica MZ75 Optics Carrier com a camera Leica EC3 Camera & SW KIT

Tabela XI. 1 - Imagens captadas por lupa binocular antes do tratamento *deshrinking* de teste em fotografamas; à esquerda antes do tratamento e à direita depois do tratamento.



Anexo XII – Deshrinking -Tratamento final

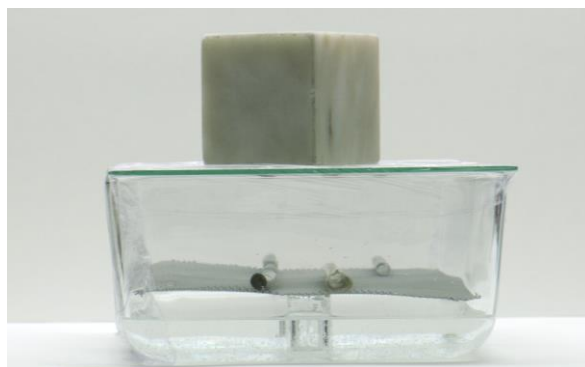


Figura XII. 1 - Início do tratamento deshrinking, nos microfilmes de encurvamento 4 (09-03-10_13) (direita) e encurvamento 5 (10-01-01_152) (esquerda).

Figura XII. 2 - Tratamento deshrinking, passados 4 horas, na atmosfera de solventes, observando-se que os microfilmes de encurvamento 4 (09-03-10_13) (direita) e encurvamento 5 (10-01-01_152) (esquerda), estavam mais flexíveis e mais enrolados que inicialmente.

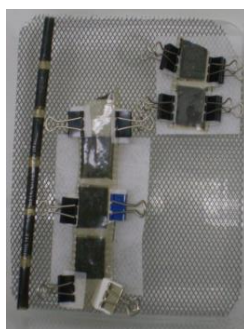
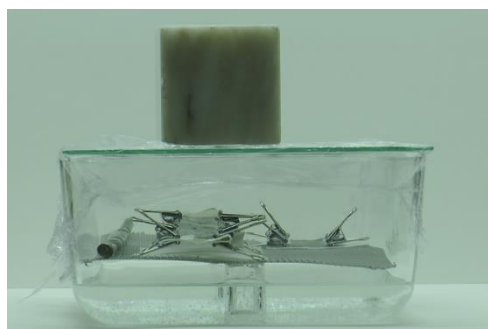


Figura XII. 3 - Colocação das molas metálicas ao longo das bordas do microfilme.

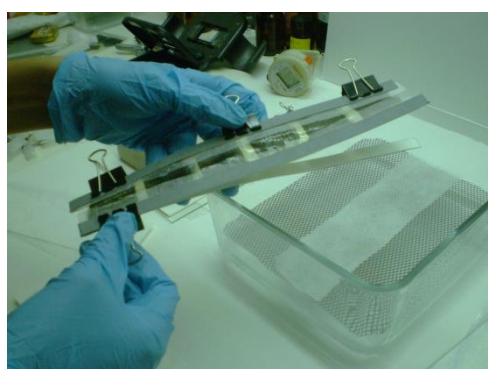

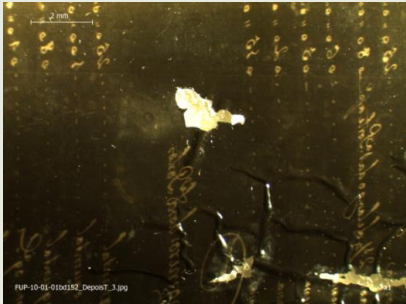
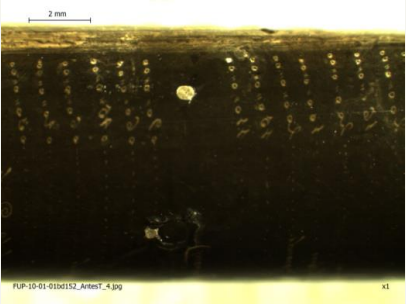
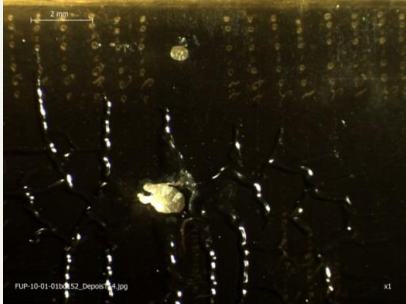
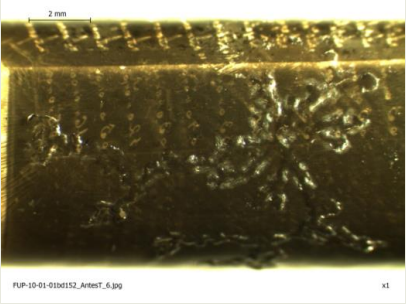
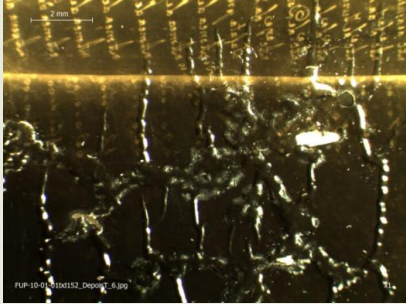


Figura XII. 4 - Planificação com gaps da aplicação de cartão grey white®, e molas metálicas do microfilme.



Figura XII. 5 - Planificação dos microfilmes sob pesos, entre holtex®, e mata-borrão.

Tabela XII. 1 - Imagens captadas por lupa binocular antes do tratamento *deshrinking*; à esquerda antes do tratamento e à direita depois do tratamento.

| Lupa binocular | |
|---|--|
| Microfilme encurvamento 5 (10- 01-01_152) | |
| Antes do tratamento | Depois do tratamento |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

Anexo XIII – Tratamento *deshrinking* – Resultado final

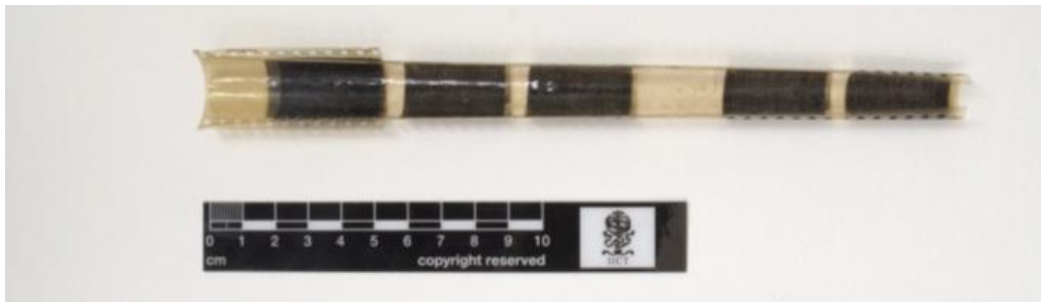


Figura XIII. 1 - Negativo de encurvamento 4 (09-03-10_13), antes do tratamento *deshrinking*.

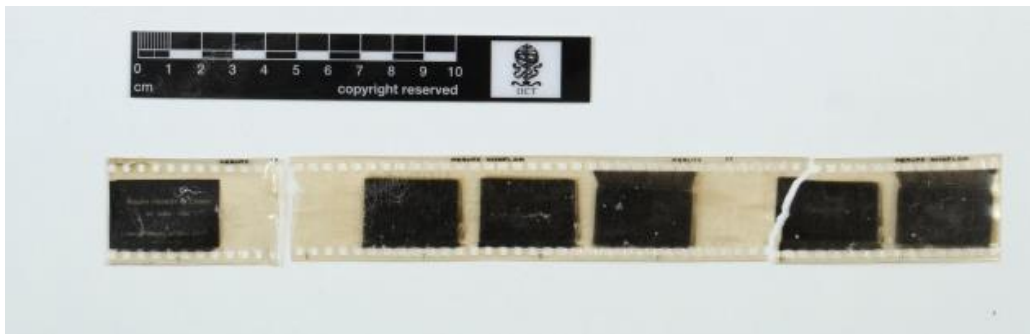


Figura XIII. 2 - Negativo de encurvamento 4 (09-03-10_13), depois do tratamento *deshrinking*.



Figura XIII. 3 - Negativo de encurvamento 5 (10-01-01_152), antes do tratamento *deshrinking*.

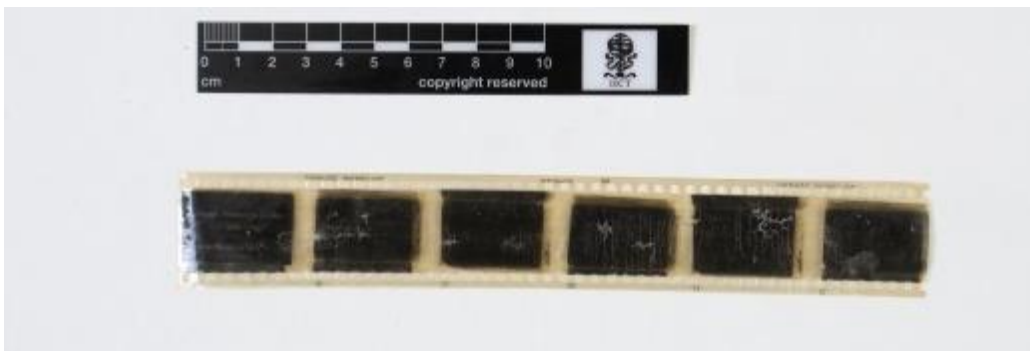


Figura XIII. 4 - Negativo de encurvamento 5 (10-01-01_152), depois do tratamento *deshrinking*.

Anexo XIV – Outras metodologias de tratamento

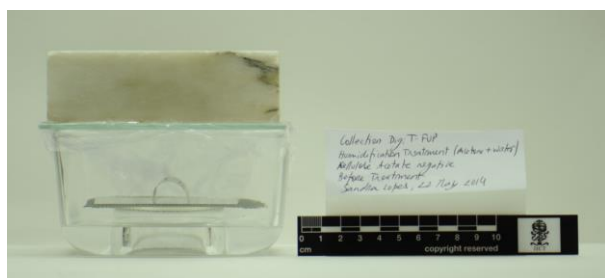


Figura XIV. 1 - Tratamento inicial de humidificação (acetona e água), ao fotograma de encurvamento 4 (10-03-03_54) da marca Perutz (esq).

Figura XIV. 2 - Fim do tratamento de humidificação (acetona + água), ainda dentro do recipiente de solventes, ao fotograma de encurvamento 4 (10-03-03_54) da marca Perutz (dir).

Tabela XIV. 1 - Antes e depois do tratamento de humidificação com acetona + água no microfilme de encurvamento 4 (10-03-03_54).

| Lupa binocular | |
|--|----------------------|
| Tratamento de humidificação (acetona + água) | |
| Antes do tratamento | Depois do tratamento |
| | |
| | |



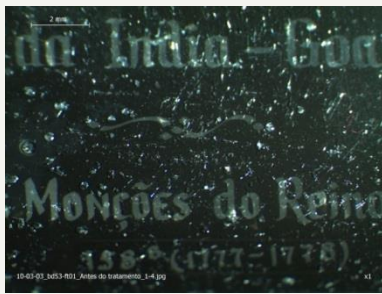
Figura XIV. 3 - Tratamento inicial de humidificação (água) ao fotograma de encurvamento 4 (10-03-03_53) da marca Perutz (esq).



Figura XIV. 4 - Fim do tratamento de humidificação (água) ainda dentro do recipiente de solventes, ao fotograma de encurvamento 4 (10-03-03_53) da marca Perutz (dir).

Tabela XIV. 2 - Antes e depois do tratamento de humidificação com água no microfilme de encurvamento 4 (10-03-03_53).

| Lupa binocular | |
|--|---|
| Tratamento de humidificação (emulsão) | |
| Antes do tratamento | Depois do tratamento |
| <p>Microfilm frame 10-03-03_53-001, Antes do tratamento, 1-1.jpg. The image shows a dark background with some faint, illegible text and a 2 mm scale bar at the top.</p> | <p>Microfilm frame 10-03-03_53-001, Depois do tratamento, 1-2.jpg. The image shows a dark background with some faint, illegible text and a 2 mm scale bar at the top.</p> |
| <p>Microfilm frame 10-03-03_53-001, Antes do tratamento, 1-3.jpg. The image shows a dark background with some faint, illegible text and a 2 mm scale bar at the top.</p> | <p>Microfilm frame 10-03-03_53-001, Depois do tratamento, 1-4.jpg. The image shows a dark background with some faint, illegible text and a 2 mm scale bar at the top.</p> |

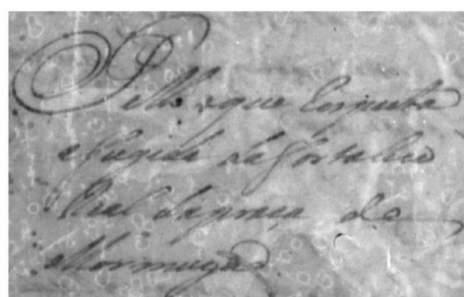


Equipamento

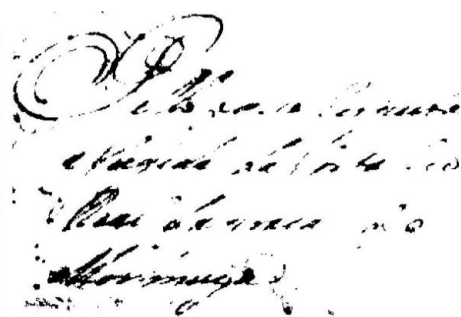
Escala de cinzentos - 4000DPI Nikon Scan Scanner e com Máquina fotográfica Nikon 12MP

HDR - 4000DPI Nikon Scan Scanner e com Máquina fotográfica Nikon 12MP e40MP

1. Binarização

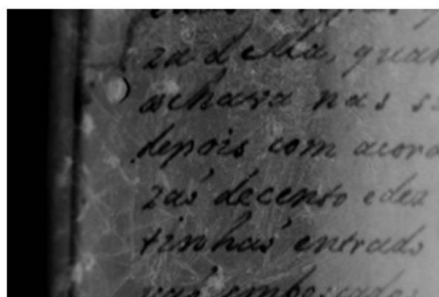


(a) 12MP camera capture

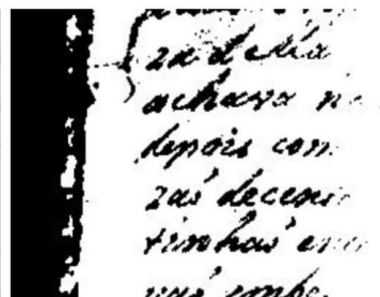


(b) Binarization with dilation

Figura XV. 1 - Melhor resultado de um fotograma na escala de cinzentos (12 MP) em binarização.



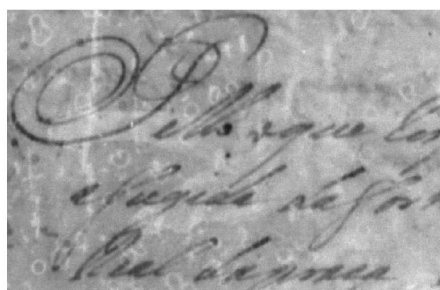
(a) 40MP camera capture



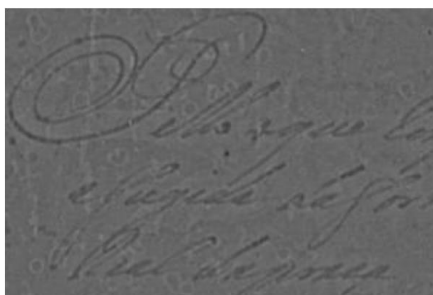
(b) Binarization with Otsu's threshold

Figura XV. 2 - Melhor resultado de um fotograma na escala de cinzentos (40 MP) em binarização.

2. Gabor Filter



(a) 12MP camera capture



(b) Gabor filter

Figura XV. 3 - Melhores resultados de um fotograma na escala de cinzentos (12 MP) com Filtro Gabor.

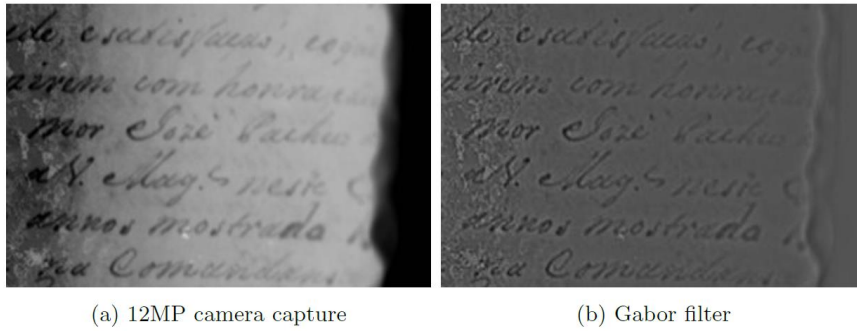


Figura XV. 4 - Melhores resultados de um fotograma na escala de cinzentos (40 MP) com Filtro Gabor.

3. HDR

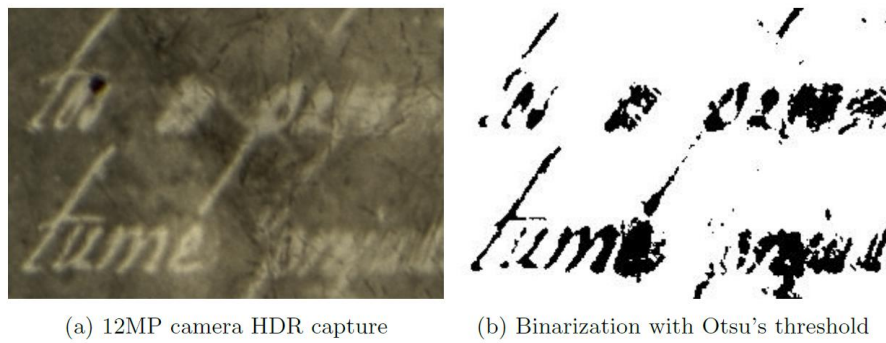


Figura XV. 5 - Melhor resultado do fotograma em HDR (12 MP) em binarização.

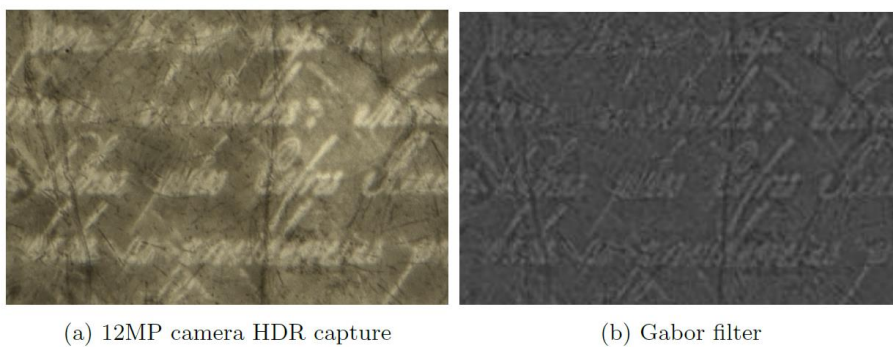


Figura XV. 6 - Melhores resultados de um fotograma em HDR (12 MP) com Filtro Gabor.